This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Gj-A

Gj-A613.3

3.2

WHITNEY LIBRARY,

HARVARD UNIVERSITY.

THE GIFT OF

J. D. WHITNEY,

Sturgis Hooper Professor

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY

21.234

June 15, 1903.

TRANSFERRED TO GEOLOGICAL SCIENCES LIBRARY

ANNALES

DES MINES

Les ANNALES DES MINES sont publiées sous les auspices de l'Administration des Mines et sous la direction d'une commission spéciale, nommée par le Ministre des travaux publics. Cette commission, dont font partie le directeur des routes, de la navigation et des mines et le conseiller d'État, directeur du personnel, du secrétariat et de la comptabilité, est composée ainsi qu'il suit :

MM.

LINDER, inspecteur général des mines, *président*.
BOCHET, inspecteur général.
CASTEL, d°
HATON DE LA GOUPILLIÈRE, inspecteur général, directeur de l'École supérieure des mines.
ROGER, inspecteur général.
ORSEL, d°
MALLARD, inspecteur général, professeur à l'École supérieure des mines.
LORIEUX, inspecteur général.
MASSIEU, d°
LAUR, d°
RÉSAL, inspecteur général, professeur à l'École supérieure des mines.
VILLOT, inspecteur général.
KELLER, ingénieur en chef, secrétaire de la Commission de la statistique de l'industrie minérale et des appareils à vapeur.

MM.

FUCHS, ingénieur en chef, professeur à l'École supérieure des mines.
VICAIRE, d°
CARNOT, ingénieur en chef, inspecteur de l'École supérieure des mines.
AGUILLON, ingénieur en chef, professeur à l'École supérieure des mines.
DOUVILLÉ, d°
CHEYSSON, ingénieur en chef des ponts et chaussées, professeur à l'École supérieure des mines.
BERTRAND, ingénieur des mines, professeur à l'École supérieure des mines.
LE CHATELIER, d°
LODIN, d°
SAUVAGE, ingénieur des mines, professeur-adjoint à l'École supérieure des mines.
ZEILLER, ingénieur en chef, *secrétaire de la commission*.

L'Administration a réservé un certain nombre d'exemplaires des ANNALES DES MINES pour être envoyés, soit, à titre de don, aux principaux établissements nationaux et étrangers, consacrés aux sciences et à l'art des mines, soit à titre d'échange, aux rédacteurs des ouvrages périodiques, français et étrangers, relatifs aux sciences et aux arts.

Les lettres et documents concernant les ANNALES DES MINES doivent être adressés, *sous le couvert de M. le Ministre des travaux publics*, à M. l'ingénieur en chef, secrétaire de la commission des ANNALES DES MINES.

Les auteurs reçoivent *gratis* 20 exemplaires de leurs articles.

Ils peuvent faire faire des tirages à part, à raison de 9 francs par feuille jusqu'à 50, 10 francs de 50 à 100, et 5 francs en plus pour chaque centaine ou fraction de centaine à partir de la seconde. — Le tirage à part des planches est payé sur mémoire, au prix de revient.

La publication des ANNALES DES MINES a lieu par livraisons, qui paraissent tous les deux mois.

Les six livraisons annuelles forment trois volumes, dont deux consacrés aux matières scientifiques et techniques, et un consacré aux actes administratifs et à la jurisprudence. Ils contiennent ensemble 90 feuilles d'impression et 24 planches gravées environ.

Le prix de l'abonnement est de 20 francs pour Paris, de 24 francs pour les départements et de 28 francs pour l'étranger.

PARIS. — IMP. C. MARPON ET E. FLAMMARION, RUE RACINE, 26.

ANNALES

DES MINES

OU

RECUEIL

DE MÉMOIRES SUR L'EXPLOITATION DES MINES

ET SUR LES SCIENCES ET LES ARTS QUI S'Y RATTACHENT,

RÉDIGÉES ET PUBLIÉES

SOUS L'AUTORISATION DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS.

HUITIÈME SÉRIE

MÉMOIRES. — TOME XIII

PARIS

Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

Quai des Augustins, n° 49

c 1888

BIBLIOGRAPHIE.

PREMIER SEMESTRE DE 1888.

OUVRAGES FRANÇAIS.

1° *Mathématiques pures.*

DU BOIS-REYMOND (P.). — Théorie générale des fonctions. Traduit de l'allemand par G. Milhaud, professeur de mathématiques spéciales, et A. Girot, professeur agrégé d'allemand au lycée du Havre. Première partie : Métaphysique et Théorie des concepts mathématiques fondamentaux : grandeur, limite, argument et fonction. In-8°, 223 p. Paris, Hermann. (2995)

BONNAMI (H.). — Prolifomètre analytique de transformation, règle pour la transformation des grades en degrés et réciproquement, tracé rapide des courbes sur le terrain au tachéomètre, détermination des aires par pesées. In-8°, 37 p. avec fig. Abbeville, imp. Retaux. (2935)

BONNEL (J.). — Note sur la définition des parallèles. In-8°, 8 p. avec fig. Lyon, imp. Plan. (Extr. des *Mém. de l'Acad. des sciences, belles-lettres et arts de Lyon.*) (2422)

BRIOT (C.) et C. VACQUANT. — Arpentage, levé des plans et nivellement. 8e *édition*. In-18 jésus, 244 p. avec fig. et 5 planches. Paris, Hachette et Cie. 3 fr. (46)

CAUCHY (A.). — Œuvres complètes d'Augustin Cauchy. Publiées sous la direction scientifique de l'Académie des sciences et sous les auspices de M. le ministre de l'instruction publique. 1re série. T. 6. In-4°, 480 p. Paris, Gauthier-Villars. 25 fr. (2441)

CHAMBEYRON (L.). — Théorie des carrés magiques. In-4°, 29 p. Lorient, imp. Baumal. (2443)

DARCET (L.). — Des cubes solides, de leurs arêtes et de leurs ra-

cines numérales; extraction de leurs arêtes et de leurs racines par unités cubiques, ces dernières de trois en trois chiffres, etc. In-4°, 20 p. Auch, imp. Foix. (2976)

FOURIER. — Œuvres de Fourier, publiées par les soins de M. Gaston Darboux, sous les auspices du ministère de l'instruction publique. T. 1er : Théorie analytique de la chaleur. In-4°, XXVIII-563 pages. Paris, Gauthier-Villars. 25 fr. (2488)

LA NOË (E. de). — Théorie géométrique du planimètre polaire à suspension indépendante de Hohmann et Coradi et du planimètre roulant de Coradi. In-8°, 15 p. avec fig. Paris, Berger-Levrault et Cie. (Extr. de la *Revue du génie militaire.*) (537)

LAURENT (H.). — Traité d'analyse. T. 3. Calcul intégral : Intégrales définies et indéfinies. In-8°, 517 p. Paris, Gauthier-Villars. 12 fr. (1813)

MARIE (M.). — Histoire des sciences mathématiques et physiques. T. 12 : d'Arago à Abel et aux géomètres contemporains. Petit in-8° carré, 264 p. Paris, Gauthier-Villars. 6 fr. (1094)

PETOT (A.). — Sur une extension du théorème de Pascal à la géométrie de l'espace (thèse). In-4°, 67 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars et fils. (3558)

VIGARIÉ (E.). — Centre des parallèles égales et points de Jérabek. In-8°, 7 p. Paris, imp. Chaix. (Extr. du *Journal de mathématiques élémentaires.*) (668)

—— Géométrie du triangle; Sur quelques cercles remarquables (cercles de Neuberg et de M'Cay). In-8°, 19 p. avec fig. Paris, Delagrave. (Extr. du même recueil.) (669)

2° *Physique. — Chimie. — Métallurgie.*

BECQUEREL (H.). — Recherches sur l'absorption de la lumière (thèse). In-4°, 119 p. et 4 pl. Paris, Gauthier-Villars et fils. (2672)

BÉHAL (A.). — Contributions à l'étude des carbures acétyléniques (thèse). In-4°, 109 p. Paris, imp. Davy. (4158)

BELL (L.). — Principes de la fabrication du fer et de l'acier; par sir I. Lowthian Bell, F. R. S., ancien président de l'Iron and Steel Institute. Traduit de l'anglais, avec l'autorisation spéciale de l'auteur, par P. F. A. Hallopeau, professeur. In-8°, XV-490 p. Paris, Baudry et Cie. (1691)

BERNOU (E.). — Note sur la purification des eaux magnésiennes et séléniteuses; Réponse à M. Nicklès. In-8°, 4 p. Paris, imp. Ve Renou et Maulde. (Extr. de l'*Union pharmaceutique.*) (167)

BERTHELOT et C. E. RUELLE. — Collection des anciens alchimistes grecs, publiée par M. Berthelot, de l'Institut, professeur au Collège de France, avec la collaboration de M. Ch. Em. Ruelle, bibliothécaire à la bibliothèque Sainte-Geneviève. 1re et 2e livraisons. 2 vol. In-4°. 1re livraison, comprenant : introduction avec planches et figures en photogravure, indications générales, traités démocritains (Démocrite, Synésius, Olympiodore), texte grec et traduction française, avec variantes, notes et commentaires, XXVIII-489 p.; 2e livraison, comprenant : les Œuvres de Zosime, texte grec et traduction française, avec variantes, notes et commentaires, p. 107 à 252 et p. 117 à 242. Paris, Steinheil. (5498)

BONNET (O.). — Théorie de la réfraction astronomique. In-8°, 61 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. 1f,50. (Extr. des *Nouvelles Annales de mathématiques*.) (2423)

BOUANT (E.). — Nouveau Dictionnaire de chimie illustré de figures intercalées dans le texte, comprenant les applications aux sciences, aux arts, à l'agriculture et à l'industrie, à l'usage des chimistes, des industriels, des fabricants de produits chimiques, des agriculteurs, des médecins, des pharmaciens, des laboratoires municipaux, de l'École centrale, de l'École des mines, des écoles de chimie, etc.; par Émile Bouant, agrégé des sciences physiques, avec la collaboration de professeurs, d'ingénieurs et d'industriels. 3e fascicule : Goudron-Pectine, avec 158 fig. Grand in-8° à 2 col., p. 481 à 720. Paris, J. Baillière et fils. (5506)

BUISINE (A.). — Recherche, séparation et dosage des acides gras volatils; les Acides volatils du suint du mouton. In-8°, 15 p. Paris, Doin. (Extr. du *Bull. scient. du dép. du Nord*.) (2190)

—— Dosage de l'acide carbonique libre et combiné dans les liquides organiques. In-8°, 7 p. avec fig. Paris, Doin. (Extr. du même recueil.) (5773)

—— Les Principes azotés de la sueur. In-8°, 10 p. Paris, Doin. (Extr. du même recueil.) (5775)

—— Les Principes volatils et odorants de la sueur. In-8°, 8 p. Paris, Doin. (Extr. du même recueil.) (5776)

BUISINE (A. et P.). — Changements qui se produisent dans la quantité et la composition de la matière grasse des eaux de suint sous l'influence des microbes et des agents chimiques. In-8°, 27 p. Paris, Doin. (Extr. du même recueil.) (5774)

CABANELLAS (G.). — Contribution à l'analyse et à la synthèse des dynamos et de la transmission de l'énergie (transport et distri-

bution). Essais de Creil. In-8°, 11 p. Paris, 4, rue Antoine-Dubois. (*Assoc. franç. pour l'avanc. des sciences.* Congrès de Nancy, 1886.) (2434)

CALLOUD (C.). — Analyse chimique des eaux de Menthon. In-8°, 12 p. Annecy, imp. Dépollier et Cie. (3679)

LE CANNELLIER, MÜNTZ et AUBIN. — Mission scientifique du cap Horn (1882-1883). T. 3 (1er fascicule) : Magnétisme terrestre : par F. O. Le Cannellier, lieutenant de vaisseau (2e fascicule) : Recherches sur la constitution chimique de l'atmosphère d'après les expériences de M. le docteur Hyades, par MM. A. Müntz et E. Aubin. In-4°, VIII-445 p. avec fig. et 11 pl. Paris, Gauthier-Villars. 25 fr. (Ministères de la marine et de l'instruction publique.) (1816)

CHASTAING (P.) et E. BARILLOT. — Chimie organique. essai analytique sur la détermination des fonctions. In-18 jésus, x-293 p. Paris, Doin. 4 fr. (64)

COLSON (R.). — Traité élémentaire d'électricité, avec les principales applications. 2e *édition.* In-18 jésus, XIV-220 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. 3f,75. (1010)

DELAHAYE (P.). — L'année électrique ou Exposé annuel des travaux scientifiques, des inventions et des principales applications de l'électricité à l'industrie et aux arts (4e année). In-18 jésus, XV-379 p. Paris, Baudry et Cie. (4383)

DESLANDRES (H.). — Spectre de bandes ultra-violets des métalloïdes avec une faible dispersion (thèse). In-4°, 91 p. Paris, Gauthier-Villars et fils. (5534)

DESMAZURES. — Analyse chimique minérale, d'après Frésénius. Onze tableaux figuratifs. In-4°, 2 pages et 11 tableaux. Paris, Baudry. (2734)

GAUTIER (H.). — Recherches relatives à l'action du chlore sur un groupe de composés appartenant à la série aromatique (thèse). In-4°, 68 p. Paris, Gauthier-Villars. (2494)

GEYMET. — Traité de galvanoplastie et d'électrolyse, avec indications pratiques fondées sur les dernières découvertes. In-18 jésus, 283 p. Paris, Gauthier-Villars. 4f,50. (1516)

HIRN (G. A.). — Remarques sur un principe de physique d'où part M. Claudius dans sa nouvelle théorie des moteurs à vapeur. In-4°, 13 p. Paris, Gauthier-Villars. 75 cent. (Extr. des *Comptes rendus de l'Acad. des sciences.*) (1535)

JAMIN et BOUTY. — Cours de physique de l'École polytechnique ; par M. Jamin. 4e *édition*, augmentée et entièrement refondue par M. Bouty, professeur à la Faculté des sciences de Paris.

T. 1. 1er fascicule : Instruments de mesure, hydrostatique In-8°, 302 p. avec fig. T. 4. Première partie. 1er fascicule : Gravitation universelle, électricité statique. In-8°, 361 p. avec fig. T. 4. Première partie. 2e fascicule : la Pile, phénomènes électrothermiques et électrochimiques. In-8°, 387 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars et fils. (Le 1er fascicule du t. 1, 5 fr. Les fascicules 1 et 2 de la première partie du t. 4, 6 fr. chaque.) (4229)

JOUBIN (P.). — De la dispersion rotatoire magnétique (thèse). In-4°, 76 p. Paris, Gauthier-Villars et fils. (5893)

LAFONT (J.). — Étude sur les terébenthènes et les alcools qui en dérivent (thèse). In-4°, 84 pages. Paris, Gauthier-Villars et fils. (5616)

LOCHERT (H.). — Étude sur les acétals des glycols (thèse). In-4°, 59 p. Paris, Gauthier-Villars et fils. (5630)

MALBOT (H.). — Nouvelle Théorie générale de la préparation des monammoniums (sels de monammoniums et monamines libres) par le procédé d'Hoffmann (série grasse et série aromatique) (thèse). In-8°, 129 p. Paris, Gauthier-Villars. (1834)

MESLIN (G.). — Des unités électriques. In-8°, 7 p. Moulins, imp. Auclaire. (Extr. du *Journal de physique élémentaire*.) (3531)

MOISSAN (H.). — Recherches sur l'isolement du fluor. In-8°, 70 p. Paris, Gauthier-Villars. (Extr. des *Annales de chimie et de physique*.) (1856)

OSMOND (F.). — Transformation du fer et du carbone dans les fers, les aciers et les fontes blanches. In-8°, 131 p. et 8 planches. Paris, Baudoin et Cie. (Extr. du *Mémorial de l'artillerie de la marine*.) (4487)

PETIT (O.). — Des emplois chimiques du bois dans les arts et l'industrie. In-8°, 374 p. avec fig. Paris, Baudry et Cie. (3840)

PIALAT (R.). — Caractères des sels métalliques. 2e *édition*. In-18 jésus, 116 p. Paris, Nony et Cie. 2f,50. (605)

POLONCEAU (E.). — Note sur le travail électrique des métaux. In-8°, 4 p. Paris, Chaix. (Extr. des *Mém. de la Soc. des ingénieurs civils*.) (4099)

RESAL (H.). — Traité de physique mathématique. 2e *édition*, augmentée et entièrement refondue. T. 1er : Capillarité, élasticité, lumière. In-4°, XIV-295 p. Paris, Gauthier-Villars. 15 fr. (1901)

—— T. 2 : Chaleur, Thermodynamique, Electrostatique, Courants électriques, Électrodynamique, Magnétisme statique, Mouvement des aimants et des courants. In-4°, XII-239 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. 12 fr. (2623)

SCHEURER-KESTNER. — Recherches sur la combustion de la houille. In-8°, 31 p. Paris, administration des Deux-Revues. (Extr. de la *Revue scientifique*.) (5433)

THOYOT (J.). — Métallurgie. Des fraudes dans les essais contradictoires de minerais de fer. In-8°, 10 p. Paris, imp. Alpach. 1 fr. (6242)

WILLM (E.) et M. HANRIOT. — Traité de chimie minérale et organique, comprenant la chimie pure et ses applications. 2 vol. In-8°. T. 1 : Chimie minérale, 624 p. avec 176 fig. et 2 pl. en couleur. T. 3 : Chimie organique, 627 p. avec 78 fig. Paris, Masson. (3186)

WITZ (A.). — Accumulateurs électriques. In-8°, 20 p. Lille, imp. Danel. (1394)

—— L'électricité considérée comme un transmetteur d'énergie; conférences faites, les 24 avril, 8 et 22 mai 1887, à la Société industrielle du Nord. In-8°, 74 p. Lille. Danel. (Suppl. au *Bull. de la Soc. industrielle du nord de la France*.) (3187)

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

Annuaire géologique universel. Revue de géologie et de paléontologie, dirigée par le docteur L. Carez, pour la partie géologique, H. Douvillé, pour la partie paléontologique. Avec le concours de nombreux géologues français et étrangers. Publié par le docteur Dagincourt. T. 3. 1887. In-16, XXXVIII-1012 p. Paris, Comptoir géologique de Paris. (4326)

BOYER (G.). — Un épisode de l'histoire géologique des monts Jura. In-8°, 20 p. Besançon, imp. Dodivers. (2941)

Carte géologique détaillée, à l'échelle de 1/80.000°. N° 174 : Mauriac. — N° 215 : Mont-de-Marsan. Gravées par L. Wuhrer. Paris, imp. Lemercier. (1212)

CESARO (G.). — Recherches sur la position relative des centres de gravité moléculaires dans les assemblages cristallins. In-8°, 25 p. av. fig. et pl. Paris, Société française de minéralogie. (Ext. du *Bull. de la Société*.) (60)

—— Le gypse de Carlamofka : note sur la forme cristalline de la nadorite ; sur la direction du plan de strie dans les isoscéloèdres de calcite de Rhisnes. In-8°, 16 p. Paris, Soc. franç. de minéralogie. (Extr. du même recueil.) (1990)

DÉPIERRES (A.). — Excursion géologique. In-8°, 24 p. et planche. Vesoul, imp. Suchaux. (Extr. du *Bull. de la Soc. d'agriculture, sciences et arts de la Haute-Saône*.) (4904)

DOLLFUS (G.-F.). — Coquilles nouvelles ou mal connues du terrain tertiaire du Sud-Ouest. In-8°, 5 p. av. 2 fig. Dax, imp. Labèque. (4914)

DUFET (H.). — Études expérimentales sur la dispersion des axes d'élasticité optique dans quelques cristaux clinorhombiques. In-8°, 17 p. av. fig. Paris, Soc. franç. de minéralogie. (Extr. du *Bulletin de la Société.*) (80)

—— Constantes optiques du gypse de Montmartre. In-8°, 20 p. Paris, Soc. franç. de minéralogie. (Extr. du même recueil.) (5537)

Étude sur les éruptions volcaniques du Velay et du Vivarais au Vᵉ siècle de l'ère chrétienne; par M. *l'abbé F.* In-8°, 28 p. Lyon, imp. Plan. (3733)

FOUQUÉ (F.) et M. LÉVY. — Mission d'Andalousie. Études relatives au tremblement de terre du 25 décembre 1884. Expériences sur la vitesse de propagation des secousses dans les sols divers. In-4°, 27 p. et 6 pl. Paris, imp. nationale. (*Mém. présentés par divers savants à l'Acad. des sciences.*) (3284)

FRIEDEL (C.). — Sur une macle nouvelle du quartz. In-8°, 2 p. Paris, imp. Chaix. (Extr. du *Bull. de la Soc. franç. de minéralogie.*) (3019)

FUCHS (E.). — Note sur la constitution des gîtes de phosphate de chaux et sur les conditions spéciales de gisement de ceux du nord de la France. In-8°, 20 p. Nancy, imp. Berger-Levrault et Cᵉ. (*Association franç. pour l'avanc. des sciences.* Congrès de Nancy, 1886.) (242)

GAUDRY (A.). — Les ancêtres de nos animaux dans les temps géologiques. In-16, xv-296 p. av. 49 fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. 3ᶠ,50. (787)

GIRARDOT (A.). — Les dernières observations du capitaine Louis Trouillet à la glacière de Chaux-les-Passavant. In-8°, 8 p. Besançon, imp. Dodivers. (Ext. des *Mém. de la Soc. d'émulation du Doubs.*) (1777)

GOGUEL (H.). — Minéraux des Pyrénées: chrysotile de Medoux, calcite du pic du Midi. In-8°, 3 p. Paris, imp. Chaix. (Extr. du *Bull. de la Soc. franç. de minéralogie.*) (5563)

GORECKI (L.-X.). — Du microscope appliqué à l'étude de la minéralogie et de la pétrographie. Minéralogie micrographique. In-8°, 71 p. av. fig. et tabl. Paris, Delahaye et Lecrosnier. (Extr. du *Manuel de technique microscopique* du Dʳ P. Latteux.) (4623)

HÉBERT (E.). — Notions générales de géologie. In-12, IV-119 p. avec 54 fig. dans le texte. Paris, G. Masson. (5877)

KROUSTCHOFF (K. de). — Note sur une inclusion d'une eucrite à enstatite dans le basalte de Wingendorf, près de Laban en Silésie. In-8°, 6 p. Paris, imp. Chaix. (Extr. *Bull. de la Soc. franç. de minéralogie.*) (5338)

LACROIX (A.). — Sur un nouveau gisement de gadolinite. In-8°, 13 p. av. fig. Paris, imp. Chaix. (Extr. du même recueil.) (5614)

LE MESLE (G.). — Exploration scientifique de la Tunisie : Mission géologique en avril, mai, juin 1887 : journal de voyage. In-8°, 43 p. Paris, imp. nationale. (4656)

LEMOINE (V.). — Les êtres infiniment petits et infiniment anciens, discours d'ouverture prononcé à la séance annuelle de l'Académie nationale de Reims. In-8°, 15 p. Paris, à l'adm. des Deux Revues. (Extr. de la *Revue scientifique.*) (2035)

MALLOIZEL (G.). — Oswald Heer. Bibliographie et tables iconographiques. Précédé d'une notice biographique par *R. Zeiller;* avec un portrait d'O. Heer. In-8°, 176 p. Stockholm, Beijer.

MARTY (G.). — Les grottes de l'Ariège et en particulier celle de Lombrive. In-8°, 94 p. et plan. Toulouse, imp. Marquès et Ce. (3091)

MOREL (J.). — Note sur les propriétés optiques des nitrates cubiques. In-8°, 6 p. Paris, imp. Chaix. (Extr. du *Bull. de la Soc. franç. de minéralogie.*) (2057)

PACHECO DO CANTO E CASTRO (E.). — Note sur les propriétés optiques de quelques minéraux des roches de l'archipel açoréen. In-8°, 7 p. Paris, Soc. franç. de minéralogie. (Extr. du même recueil.) (1600)

PETITCLERC (P.). — Note sur le lias inférieur. In-8°, 7 p. Vesoul, imp. Suchaux. (Extr. du *Bull. de la Soc. d'agriculture, sciences et arts de la Haute-Saône.*) (5038)

RENAULT (B.). — Les plantes fossiles. In-16, 400 p. av. 53 fig. intercalées dans le texte. Paris, J.-B. Baillière et fils. 3^f^,50.

RICHE (A.). — Étude géologique sur le plateau lyonnais, à l'occasion de l'établissement du chemin de fer de Lyon à Vaugneray et à Mornant. In-8°, 95 p. et pl. Lyon, imp. Pitrat aîné. (2867)

SAPORTA (G. de). — Origine paléontologique des arbres cultivés ou utilisés par l'homme. In-16, XVI-360 p. av. 44 fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. 3^f^,50. (4734)

VIGUIER. — Études géologiques sur le département de l'Aude (bassin de l'Aude et de Cordières) (thèse). In-8°, 313 p. avec

11 pl. de coupes et vues et 1 carte géologique au 1/320.000e. Montpellier, imp. Grollier et fils. (3181)

ZEILLER (R.). — Bassin houiller de Valenciennes. Description de la flore fossile. Texte. In-4°, 731 p., 45 fig., 1 carte en couleurs. Paris, imp. Quantin. Ministère des travaux publics.

4° *Mécanique. — Exploitation des mines. — Droit des mines.*

ANSALONI (A.). — Notice sur l'emploi des grilles refroidies (système Michel Perret) pour brûler les combustibles maigres et pulvérulents. In-8°, 8 p. avec fig. Paris, libr. technologique. (2658)

BABINSKI (H.). — Quelques mots sur les gisements aurifères de la Guyane française et en particulier sur les recherches des filons dans cette contrée, suivis d'une notice sommaire sur les gisements appartenant à la Société de Saint-Élie. In-4°, 16 p. Paris, imp. Barthe et fils. (1409)

—— Note sur « Adieu-Vat » appartenant à la Société des gisements d'or de Saint-Élie (Guyane française). In-4°, 18 p. Paris, Chaix. (1682)

BECHAUX (A.). — La question des mines en France. In-8°, 18 p. Paris, bureaux de la Réforme sociale. (Extr. de la *Réforme sociale.*) (2415)

BLONDLOT (R.). — Introduction à l'étude de la thermodynamique. In-8°, x-112 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars et fils. 3f,50. (2686)

BOURON (H.) et F. HUE. — Histoire d'un bloc de houille. In-8°, 187 p. avec grav. Paris, Lecène et Oudin. (1198)

BROSSARD (E.). — Le bassin houiller de la Loire, études historiques sur la propriété, l'exploitation et l'établissement des concessions des mines de houille dans le département de la Loire. In-8°, XXI-521 p. Saint-Étienne, imp. Balay. (1440)

Bulletin de l'Association des propriétaires d'appareils à vapeur du Sud-Est. 1re année. Exercice 1885-1886. In-8°, 47 pages. Marseille, imp. Barlatier-Feissat. (1205)

BURIN DES ROZIERS (A.). — Manuel de l'administrateur de mines, études pratiques de législation et d'exploitation des mines de houille. In-8°, XIV-393 p. et 4 tableaux. Paris, Champion. (1984)

CASALONGA (D.-A.) et C. CASALONGA. — Étude comparative des marteaux-pilons et presses hydrauliques pour le travail des grosses pièces de forge. In-8°, 202 p. et 20 pl. Paris, bureaux de la Chronique industrielle. 10 fr. (1716)

Chaudières multitubulaires à circulation d'eau (système breveté de MM. Babcock et Wilcox, de New-York). Générateurs de vapeur. In-8°, 8 p. Paris, Libr. technologique. (Extr. de la *Publication industrielle des machines, outils et appareils*, par Armengaud aîné.) (459)

CHÔMIENNE (C.). — Étude générale sur les marteaux-pilons. In-8°, 799 p. et 21 planches. Paris, Chaix. (Extr. du *Bull. de la Soc. des anciens élèves des écoles nat. d'arts et métiers.* (2207)

Compte rendu des séances du dixième congrès des ingénieurs en chef des associations de propriétaires d'appareils à vapeur du nord de la France, tenu à Paris les 8, 9, 10 et 11 novembre 1885. Grand in-8°, 155 p. avec figures et 5 planches. Lille, imp. Danel. (5523)

COSTA (J.). — Traité élémentaire de l'air comprimé : Production; Canalisation; Emploi comme force motrice et Application à l'éclairage électrique, à la ventilation, au chauffage et à la fondation des piles de ponts. In-8°, II-129 p. avec figures. Paris, Baudry et C°. (70)

Cours du soir de la chambre de commerce de Marseille pour mécaniciens et chauffeurs de la marine et des ateliers. Notice sur l'organisation et programme de ces cours. In-12, 14 p. Marseille, imp. Barlatier-Feissat. (5123)

DANTON (D.). — Du capital et du travail appliqués à l'industrie et particulièrement aux mines. In-8°, 31 p. Paris, Baudry. (2225)

DARODES (G.). — Relations entre les pluies et le régime des eaux souterraines dans la concession de Trets. In-4°, 8 pages et graphique. Marseille, imp. Barlatier-Feissat. (1231)

DUCLAU (S.). — Les Machines à vapeur. Grand in-8°, 124 pages avec grav. Limoges, E. Ardant et C°. (4596)

DUHAMEL. — Étude sur la propriété des mines, discours prononcé à l'audience solennelle de rentrée de la cour d'appel de Grenoble, du 17 octobre 1887. In-8°, 111 p. Grenoble, imp. Baratier et Dardelet. (1753)

DUJARDIN-BEAUMETZ (F.). — Histoire graphique de l'industrie houillère en France depuis 1865, d'après les documents officiels. In-4°, 23 p., 34 pl. Paris, Bernard et Cie.

Expulsion du grisou. Note sur le procédé Aroud; par M. X..... In-8°, 19 pages. Saint-Étienne, imp. Boy. (3735)

FÈVRE (L.). — Les Caisses de secours et d'assurances pour les ouvriers mineurs du bassin de la Ruhr (Allemagne). In-8°, 35 p. Paris, secrétariat de la Société d'économie sociale. (Extr. de la *Réforme sociale.*) (3279)

Générateurs Belleville : guide pour la conduite et l'entretien des générateurs auxiliaires et des générateurs d'embarcation alimentés à l'eau de mer. In-8°, 28 pages. Paris, Chaix. (2274)

GOMEL (C.). — Les Caisses de prévoyance obligatoires au profit des ouvriers mineurs. In-8°, 28 p. Paris, Guillaumin et C°. (Extr. de l'*Économiste français*.) (2276)

GRUNER (E.). — Les Syndicats industriels et en particulier les syndicats miniers en Allemagne. In-8°, 31 p. Paris, Guillaumin et Cie. (Extr. de la *Réforme sociale*.) (2503)

HUE (F.). — Aux pays du pétrole : histoire, origines, exploitation dans tous les pays du monde, avec plusieurs gravures, une carte, un tableau de la production de tous les gisements exploités, un lexique des termes techniques, et une bibliographie complète de tous les ouvrages contenant le pétrole. 2e *édition*. In-18 jésus, 308 p. Paris, Lecène et Oudin. (815)

HURÉ (P.). — Machines-outils à travailler les métaux. Tour à porte-outils revolver pour décolleter, fileter et charioter. In-8°, 8 p. Paris, Librairie technologique. (Extr. de la *Publication industrielle des machines, outils et appareils*, par Armengaud aîné.) (1796)

Instruction sur les moteurs industriels, leur mise en marche et leur arrêt. In-8°, 20 p. avec fig. Paris, imp. Chaix. (4436)

JAUNEZ (A.). — Manuel du chauffeur, guide pratique à l'usage des mécaniciens, chauffeurs et propriétaires de machines à vapeur, exposé des connaissances qui leur sont nécessaires, et suivi de conseils afin d'éviter les explosions des chaudières à vapeur. 3e *édition*. In-18 jésus, 218 pages avec fig. Paris, Hetzel et C°. 2 francs. (5891)

KNAB (L.). — Manuels Roret. Nouveau Manuel complet de l'exploitation des mines. Seconde partie (Métaux précieux et industriels, traitant de l'exploitation des mines d'or, d'argent, de plomb, d'étain, de mercure, de platine, de nickel, de cobalt, de fer, de cuivre, de zinc, de manganèse, d'antimoine, de soufre, de sel et de diamants). Petit in-18, 459 p. Paris, Roret. 3^f^,50. (4234)

—— Les Minéraux utiles et l'Exploitation des mines. In-16, 392 p. avec 74 fig. intercalées dans le texte. Paris, J.-B. Baillière et fils. 3^f^,50. (5609)

LAMBINET (E.). — Indicateur de mouvement, ou contrôleur de marche des machines marines. In-8°, 15 pages avec 4 pl. Paris, Baudoin et C°. (Extr. de la *Revue maritime et coloniale*.) (1295)

LÉVY (M.). — Sur le principe de l'énergie. In-8°, 31 p. Paris.

Gauthier-Villars. 1f,50. (Extr. des *Nouvelles annales de mathématiques.*) (1827)

Mines (les) d'or de l'Afrique du Sud. In-18 jésus, 52 p. avec carte de l'Afrique du Sud, et plans spéciaux des districts de Witwatersrandt, de Kaap et des propriétés de la Moodie's Company. Paris, Chaix. (3535)

MONTEUX (B.). — Calcul des éléments d'un frein hydraulique à résistance constante et à orifices variables. In-8°, 20 p. avec fig. Paris, Berger-Levrault et Ce. (Extr. de la *Revue d'artillerie.*) (2578)

NANSOUTY (M. de). — Note sur les ventilateurs à force centrifuge (système L. Ser) contruits par MM. Geneste, Herscher et Ce. In-8°, 23 pages et planche. Paris, bureaux du journal le *Génie civil.* (2581)

Note sur l'emploi des chaudières pour l'utilisation des chaleurs perdues des fours, notamment dans l'industrie métallurgique. In-8°, 14 p. Paris, Chaix. (2586)

PÉRISSÉ (S.). — Mémoire sur les accidents aux tôles de coup de feu des chaudières à vapeur. In-8°, 63 p. et 2 planches. Paris, Chaix. (Extr. des *Mém. de la Soc. des ingénieurs civils.*) (3838)

PERRET (H.). — Observations sur le projet de loi relatif aux mines. In-8°, 38 p. Paris, Chaix. (5564)

POILLON (L.). — Appareil A. Salerno, ou disposition d'organes permettant de supprimer, dans le mouvement des arbres d'hélice des navires et des arbres verticaux ou horizontaux des usines, les frottements dus aux efforts ou poussées exercés dans le sens de l'axe. In-8°, 7 p. avec fig. Paris, imp. Broise et Courtier. (2603)

POWELL (T.). — Les Pompes à vapeur et les Machines élévatoires Worthington. In-8°, 22 p. et 2 pl. Rouen, imp. Mme Deshays. (Extr. du *Bull. de la Soc. industrielle de Rouen.*) (1359)

ROUX (C.). — Moteurs hydrauliques. Pompe à colonne d'eau, par M. C. Roux, ingénieur civil, construite par MM. Crozet et Ce au Chambon-Feugerolles (Loire), installée aux mines du Creusot par M. de Biauzat, ingénieur-directeur de la houillère. In-8°, p. 385 à 432. Paris, Librairie technologique. (*Publication industrielle des machines, outils et appareils*, par M. E. Armengaud aîné.) (3583)

SARRAN (E.). — Étude sur le bassin houiller du Tonkin, suivie de notes sur les gisements métallifères de l'Annam et du Tonkin et du projet de règlement sur les mines de la colonie.

In-8°, 107 p. avec 9 planches techniques coloriées et 2 planches de vues. Paris, Challamel et C°. (2872)

Utilisation de la chaleur perdue des machines à vapeur : force motrice supplémentaire gratuite, éclairage gratuit, glace ou froid gratuit. Procédés Ch. Tellier. Exposé. In-8°, 16 p. et pl. Paris, imp. Schlæber. (5079)

VILLIÉ (E.). — Traité cinématique à l'usage des candidats à la licence et à l'agrégation. In-8°, VIII-275 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. 7f,50. (1147)

5° *Constructions. — Chemins de fer.*

BONNAMI (H.). — Théorie de la fabrication et de la solidification des produits hydrauliques. In-8°, 27 p. avec fig. Paris, Chaix. (Extr. des *Mém. de la Soc. des ingénieurs civils.*) (2687)

BONNIN (R.). — Sablière à vapeur pour augmenter l'adhérence des roues de locomotives. In-8°, 7 p. Paris, bureaux du journal le *Génie civil.* (5759)

BRUNE (E.). — Cours de construction professé à l'École des beaux-arts; par L. Brune, architecte du gouvernement. Première partie : Résistance des matériaux, publiée avec le concours de M. A. Flamant, ingénieur en chef des ponts et chaussées. In-8, IV-443 p. avec fig. Paris, librairie des Imprimeries réunies. (1708)

CARRO (T.). — Navigation des fleuves et rivières. Canalisation au moyen de barrages automobiles, emploi des forces hydrauliques à la traction des bateaux. In-8°, 47 p. Meaux, Le Blondel. (4857)

Carte du chemin de fer métropolitain de Paris, réseau de première urgence, à l'échelle de 1/40,000. Extrait de la carte de l'état-major de la Seine. Paris, imp. Erhard. (494)

Carte kilométrique des chemins de fer français dans leur relation avec la convention internationale de Berne, concernant le transport des marchandises par chemins de fer. Dessinée par L. Coujon. Échelle : 1/1.160.000. Paris, imp. Monrocq. (732)

CERBELAUD (G.). — Le Congrès international des chemins de fer (deuxième session), Milan, 1887. Compte rendu présenté à la Société des ingénieurs civils, dans la séance du 4 nov. 1887. In-8°, 28 p. Paris, Chaix. (Extr. des *Mém. de la Soc. des ingénieurs civils.*) (197)

Chemins (les) de fer de l'Europe en exploitation. Nomenclature des compagnies, lignes composant leurs réseaux respectifs,

longueurs kilométriques. Annexe à la carte des chemins de fer de l'Europe. In-8°, VIII-132 p. Paris, Chaix. 2 fr. (4873)

Commission (la) technique des chemins de fer du Tonkin. In-8°, 36 p. Paris, Baudoin et C°. (Extr. de la *Revue maritime et coloniale.*) (1221)

DOLOT. — De l'action du gypse sur les mortiers. In-8°, 11 p. avec fig. Paris, Berger-Levrault et C°. (Extr. de la *Revue du génie militaire.*) (221)

DUBUISSON (J.). — Études définitives d'une voie ferrée entre deux points donnés. 2e *édition.* In-8°,331 p. avec fig. Paris, Bernard et C°. 15 fr. (1034)

EIFFEL (G.). — Les grandes constructions métalliques, conférence faite, à l'Association française pour l'avancement des sciences, le 10 mars 1888. In-4°, 22 p. Paris, Chaix. (4925)

FERRAND (P.). — Tratado de mecanica applicada à resistencia dos materiaes, composto das liçoes professadas na escola de minas de Ouro Preto. Theoria de resistencia dos materiaes. In-8°, VIII-216 p. avec 112 fig. Paris, Guillard, Aillaud et C°. (87)

FRÉDUREAU. — Le Budget et les Voies de transport; Nécessité, au point de vue du budget, de vendre les chemins de fer de l'État (somme à recouvrer : 900.000.000 fr.) et de réformer le régime actuel des voies navigables ; Projet de l'application d'une échelle mobile aux tarifs des transports par eau et par chemins de fer sous la direction des pouvoirs publics; Suppression des tarifs de pénétration des marchandises étrangères; Économies à réaliser sur le troisième réseau des chemins de fer d'intérêt général. In-8°, 76 p. Paris, bureaux des *Annales industrielles.* (513)

FOUQUÉ (F.). — Sur les matériaux de construction employés à Pompéi. In-8°, 6 p. Paris, 4, rue Antoine-Dubois. (*Assoc. franç. pour l'avanc. des sciences.* Congrès de Nancy, 1886.) (2487)

Frein (le) Westinghouse. Essais des freins Wenger et Westinghouse par la Compagnie des chemins de fer russes. Le frein Westinghouse sur de très longs trains (résultats d'essais faits récemment aux États-Unis). Appareil enregistreur (système Kapteyn). In-8°, 13 p. et planche. Paris, bureaux du journal *le Génie civil.* (2265)

HENRY (R.). — Ponts et viaducs mobilisables à éléments portatifs pour chemins de fer. In-8°, 27 p. et 3 pl. Paris, Berger-Levrault et C°. (Extr. de la *Revue du génie militaire.*) (2020)

LARPENT. — Projet d'un chemin de fer métropolitain parisien. In-8°, 15 p. Issoudun, Gaignault. (3070)

MARÉCHAL (H.). — Le cinquantenaire des chemins de fer. In-8°, 12 p. Montauban, imp. Forestié. (Extr. du *Recueil de l'Acad. des sciences, belles-lettres et arts de Tarn-et-Garonne.*) (1314)

MULLER (E.). — Chemins de fer : le métropolitain parisien. In-8°, 8 p. Paris, imp. Chaix. (Extr. du *Génie civil.*) (1862)

NOËL (O.). — Les chemins de fer en France et à l'étranger, étude financière et statistique. In-18 jésus, XIV-446 p. Paris, Berger-Levrault et C°. 5 fr. (876)

Notice sur un système nouveau de ponts démontables et portatifs, système T. Seyrig. Chemins vicinaux, routes, débarcadères, chemins de fer à voie étroite, tramways, service des armées en campagne. In-8°, 29 p. et 5 pl. Paris, imp. Barré. (2063)

PETITBON (F.). — Étude sur les divers mortiers et bétons employés dans la construction des travaux de défense. In-8°, 93 p. avec figures et carte. Paris, Berger-Levrault et C°. (4696)

Règlement général sur les signaux pour le chemin de fer du Nord. Petit in-16, 159 p. avec fig. Lille, imp. Danel. (2864)

Règlement sur les signaux des chemins de fer du Midi, approuvé par décisions ministérielles des 16 et 27 octobre 1875. In-32, 94 p. Bordeaux, imp. Gounouillhou. (618)

ROLLAND (G.). — Le chemin de fer de Biskra-Tougourt-Ouargla. In-8°, 31 p. avec cartes. Paris, Challamel et Cie. (Extr. de la *Revue scientifique.*) (3579)

SAMPITÉ (A.). — Les chemins de fer à faible trafic en France : Lignes secondaires des grands réseaux ; Chemins de fer d'intérêt local et tramways à vapeur ; Établissement et exploitation. Avec un atlas de 16 planches in-4°. In-8°, VI-471 p. Paris, Baudry et Cie. (375)

SOULERIN (L.). — Freins continus pour chemins de fer, étude sur un nouveau système de freins continus. In-8°, II-121 p. et 3 pl. Paris, imp. Ve Éthiou-Pérou et fils. (1917)

THIRION (C.). — Nouveau système de chemin de fer aérien monorail. In-8°, 16 p. avec fig. Paris, Chaix. (3174)

VILLIOT (W.). — Murs de retenue des grands réservoirs. Essai analytique sur la détermination théorique de leurs profils et procédés rapides pour l'étude des avant-projets. In-8°, 34 p. avec fig. Paris, imp. Chaix. (Publications du journal *le Génie civil.*) (4793)

6° *Objets divers.*

BATTEUR (E.). — Communication à la Société industrielle du nord de la France sur les accidents industriels. In-8°, 11 p. Lille, imp. Danel. (4814)

BECHMANN (G.). — Salubrité urbaine. Distributions d'eau : Assainissement. In-8°, XII-704 p. avec 600 grav. dans le texte. Paris, Baudry et Cie. 30 fr. (Encyclopédie des travaux publics.) (4541)

Cartes commerciales indiquant les productions industrielles et agricoles, les centres commerciaux, le chiffre de la population, les chemins de fer, les routes, etc., avec texte complémentaire explicatif sur le dénombrement, les mœurs et les coutumes des populations, les statistiques commerciales, etc., publiées par la librairie Chaix sous la direction de F. Bianconi, ancien ingénieur-architecte en chef des chemins de fer ottomans. Indo-Chine française : Cochinchine et Cambodge; par F. Bianconi. In-4° à 2 col., 46 p. et carte. Paris, Chaix. 4 fr. (2701)

CASTELIN. — Exposé d'un aérostat dirigeable à ailes (genre orthoptère) de M. Armand Le Compagnon. In-8°, 26 p. av. fig. Paris, imp. Mayer et Cie. (4858)

COLSON (R.). — Éclairage des chantiers. In-8°, 32 p. et planche. Paris, Berger-Levrault et Cie. (Extr. de la *Revue du génie militaire.*) (4580)

DESRAMEAUX (G.). — Description d'une lampe électrique à arc présentant l'équidistance continue et mathématique des charbons sans l'emploi de mécanismes. In-12, 20 pages et planche. Vannes, Lafolye. (6079)

DURASSIER (L.). — Étude sur l'inspection du travail dans l'industrie. In-8°, 40 p. Paris, Chaix. (Extr. du *Bull. de la Soc. de protection des apprentis et enfants employés dans les manufactures.*) (1242)

—— Le Congrès de la Société de l'industrie minérale de Saint-Étienne dans l'est de la France et en Belgique. In-8°, 22 p. Paris, Chaix. (Extr. des *Mém. de la Soc. des ingénieurs civils.*) (3980)

FRANC. — Résumé d'une conférence agricole. Les Engrais industriels : phosphate, superphosphate, phosphate précipité, noir animal, etc. In-8°, 36 p. Bourges, imp. Senen. (4940)

GAISBERG (von). — Manuel de montage des appareils pour l'éclairage électrique; par S. baron von Gaisberg, ingénieur. Traduit de l'allemand sur la seconde édition par Charles Baye.

In-18 jésus, II-226 p. avec 104 fig. Paris, Hetzel et Cie. 2 fr. (2272)

GAUTHIER (L.). — Le Tout à l'égout et l'Assainissement de la Seine par l'utilisation agricole des eaux d'égout de Paris. In-8°, XII-75 p. Paris, imp. Chamerot. (5555)

COSSELIN (V.). — Série de prix pour travaux de grosse chaudronnerie en fer et en cuivre pour usines à vapeur. In-12, IV-162 p. avec fig. Paris, Bernard et Cie. (1522)

GRAFFIGNY (H. de). — La Navigation aérienne et les Ballons dirigeables. In-16, 344 p. avec fig. Paris, J.-B. Baillière et fils. 3f,50. (796)

Instructions sur les précautions à prendre dans l'emploi des meules en grès et des meules artificielles. 2e *édition*. In-8°, 20 p. Paris, Chaix. (5326)

LARBALÉTRIER (A.). — La Terre arable, ou terre végétale. Composition, formation, classification des sols, améliorations, drainage, irrigation, etc. In-18, 36 p. avec planche. Paris, Le Bailly. 50 cent. (3505)

MARTIN (E.). — L'éclairage électrique aux États-Unis en mars 1887. In-8°, 21 p. Paris, Chaix. (Extr. des *Mém. de la Soc. des ingénieurs civils.*) (851)

MILLOT (C.). — Cours de météorologie professé à la Faculté des sciences de Nancy et inauguré en janvier 1884. Deuxième et troisième parties. In-4°, 236 p. avec fig. et pl. Nancy, imp. Berger-Levrault et Cie.

Note sur le prix de revient de l'éclairage électrique dans quelques établissements industriels. In-8°, 40 p. Nancy, imp. Berger-Levrault et Cie. (Extr. du *Bull. de la Soc. industrielle de l'Est.*) (3108)

POLONCEAU (E.). — Note sur l'éclairage au lucigène. In-8°, 7 p. Paris, Chaix. (Extr. des *Mém. de la Soc. des ingénieurs civils.*) (3843)

REMAURY (H.). — La Production du cuivre et la hausse récente. In-8°, 34 p. Paris, bureaux du journal *le Génie civil.* (4288)

SPENCER (H.). — Classification des sciences. Traduit de l'anglais sur la 3e *édition*, par F. Réthoré. 4e *édition*. In-18 jésus, II-176 p. Paris, F. Alcan. (4749)

OUVRAGES ANGLAIS.

1° *Mathématiques pures.*

GEE (W. W. H.). — Four Place Logarithmic and Tangent Tables for the Use of Physical, Electrical, Engineering and Chemical Students. In-8°, 8 p. Manchester, Cornish. 1 fr.

GRAY (J. Y.) and LOWSON (G.). — The Elements of Graphical Arithmetic and Graphical Statics. In-8°, 122 p. Collins. 4f,40.

GREENHILL (A. G.). — A Chapter in the Integral Calculus. In-8°. F. Hodgson. 2f,50.

HEATHER (J. F.). — A Treatise on Mathematical Instruments. 14th ed., revised, with Additions, by *Arthur T. Walmisley.* In-12, 214 p. Crosby Lockwood. 2f,50.

JOHNSON (W. W.). — Integral Calculus. Macmillan. 11f,25.

RICE (J. M.) and JOHNSON (W. W.). — Differential Calculus. In-8°. Macmillan. 22f,50; abridged ed., adv., 11f,25.

TODHUNTER's Differential Calculus, Key to. By *H. St. J. Hunter.* In-8°, 152 p. Macmillan. 13f,20.

2° *Physique. — Chimie. — Métallurgie.*

BRANNT (W. T.). — Practical Treatise on Animal and Vegetable Fats and Oils. Comprising both Fixed and Volatile Oils, their Physical and Chemical Properties and Uses, the Manner of Extracting and Refining Them, and Practical Rules for Testing Them. Edited chiefly from the German of Drs. Schaedler, Askinson, and Brunner. With Additions and Lists of American Patents, etc. Illust. In-8°. Low. 43f,75.

COOK (E. H.). — Introductory Inorganic Analysis : A First Course of Chemical Testing. In-8°, 44 p. Churchill. 1f,90.

CROOKES (W.). — Select Methods in Chemical Analysis, chiefly Inorganic. 2nd ed. In-8°. Longmans. 30 fr.

DUNMAN (Th.). — A Short Text-Book of Electricity and Magnetism. Revised and Completed by *Chapman Jones*, F. I. C., F. C. S. With 165 Explanatory Engravings and Diagrams. In-8°, 241 p. Ward and Lock. 1f,25.

FENTON (H. J. H.). — Notes on Qualitative Analysis. In-4°. Cambridge Warehouse. 7f,50.

FORBES (G.). — A Course of Lectures on Electricity, delivered before the Society of Arts. In-8°, 162 p. Longmans. 6f,25.

GALLOWAY (R.). — The Fundamental Principles of Chemistry Practically Taught by a New Method. In-8°, 360 p. Longmans, 8f,15.

JAGO (W.). — Inorganic Chemistry : Theoretical and Practical. 9th ed., Re-written and greatly Enlarged. In-12, 330 p. Longmans. 3f,15.

MACAN (H.). — Elementary Introduction to Chemical Theory : together with Selected Problems. In-8°, 39 p. Heywood. 1f,25.

MASCART and JOUBERT. — Electricity and Magnetism. Vol. 2. Methods of Measurement and Applications. In-8°. De la Rue. 26f,25.

MEYER (L.). — Modern Theories of Chemistry. Translated from the German by *P. Phillips Bedson* and *W. Carleton Williams*. In-8°, 628 p. Longmans. 22f,50.

MILLER (W. A.). — Elements of Chemistry. Part 1, Physics, 6th ed., by *H. Macleod*, 20 fr. Part 2, Inorganic, 6th ed., by *C. E. Groves*, 30 fr. Part. 3, 5th ed., by *Armstrong* and *Groves*. Longmans, 39f,40.

MITCHELL (J.). — A Manual of Practical Assaying. Edit. by William Crookes. 6th ed., Illust. with 201 Woodcuts. In-8°, 330 p. Longmans. 39f,40.

MUNRO (J.) and JAMIESON (A.). — A Pocket Book of Electrical Rules and Tables for Use of Electricians and Engineers. 5th ed., revised. Oblong. Griffin. 9f,40.

PATCHETT (I.). — Elementary Chemical Calculations. In-8°, 66 p. Leeds, Bean. Simpkin. 1f,25.

PETERS (E. D.). — American Methods of Copper Smelting. In-8°. Trübner. 25 fr.

Physical Memoirs. Selected and Translated from Foreing Sources under the Direction of the Physical Society of London. Vol. 1, Pt. 1. In-8°. Taylor and Francis. 5 fr.

PILLEY (J. J.). — Inorganic and Organic Qualitative Analysis, with Equations and Notes. In-12, 160 p. Gill. 3f,75.

SEMPLE (C. E. A.). — Aids to Chemistry. Part 1 : Inorganic, the Non-Metallic Elements. New ed. In-12, 104 p. Baillière. 2f,50.

STEWART (B.). — An Elementary Treatise on Heat. 5th ed. In-8°. 488 p. Frowde. 9f,40.

THOMSON (J. J.) — Applications of Dynamics to Physics and Chemistry. With Diagrams. In-8°. Macmillan. 9f,40.

THOMPSON (S. P.). — Development of the Mercurial Air-Pump. In-8°. Spons. 1f,90.

TREGLOHAN (T. F.). — Voltaic Electricity. In-12, 132 p. Longmans. 1f,50.

VALENTIN (W. G.). — A Course of Qualitative Chemical Analysis. 7th ed. Edit. and Revised by Dr. *W. R. Hodgkinson*, Assisted by *H. Chapman Jones* and *F. E. Matthews*. In-8°, 306 p. Churchill. 10f,65.

VOGEL (H.). — The Chemistry of Light and Photography in their Application to Art, Science and Industry. With 100 Illusts. 5th ed. In-8°, 300 p. Paul, Trench and Co. 6f,25.

WANKLYN (J. A.). — The Gas Engineer's Chemical Manual. 2nd ed., revised and enlarged. In-12, 98 p. M. Ward, 6f,25.

WATTS' Dictionary of Chemistry. Revised and Rewritten by *H. Forster Morley* and *M. M. Pattison Muir*. 4 vols. Vol. I, Abies-Chemical Change. In-8°. Longmans. 52f,50.

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

DARWIN (Ch.). — The Origin of Species by Means of Natural Selection. 6th ed., with Additions and Corrections. 2 vols, 690 p. Murray. 15 fr.

DAWSON (Sir J. W.). — The Geological History of Plants. With Illusts. In-8°, 300 p. Paul, Trench and Co. 6f,25.

—— The Chain of Life in Geological Time : A Sketch of the Origin and Succession of Animals and Plants. 3rd and revised ed. With numerous Illusts. In-8°. Religious Tract Society. 6f,25.

Geological Survey. — Explanatory Memoir to accompany Sheet 24 of the Maps of the Geological Survey of Ireland; Comprising Portions of the Counties Donegal and Tyrone. By *F. W. Egan J. R. Kilroe*, and *W. F. Mitchell*. With Palæontological Notes by *W. H. Baily*. 2f,50.

—— Derbyshire, North. The Geology of the Carboniferous Limestone. Yoredale Rocks, and Millstone Grit of. 2nd ed. With Additions. 6f,90.

—— Explanatory Memoir to accompany Sheets 148, 149 of the Maps of the Geological Survey of Ireland. 0f,65.

—— Kendal, Sedbergh, Bowness and Tebay. The Geology of the Country Around. 2nd. ed. 2f,50.

—— Southwold, and the Suffolk Coast, from Dunwith to Covehithe, Geology of. 3f,15.

LIVERSIDGE (A.). — The Minerals of New South Wales, etc. With Map. In-8°, 332 p. Trübner. 22f,50.

LOBLEY (J. L.). — Geology for All : A General Conspectus of the Subject. Adapted for all Intelligent Readers. In-8°, 176 p. Roper and Drowley. 3f,15.

London Geological Field Class. Reports of Excursions during the Summer of 1887 under the Direction of Professor *H. G. Seeley*, F. R. S. With Lithographed Sections. Demy in-8vo, 27 p. G. Philip and Son. 1f,25.

Marvels of Geology and Physical Geography. Being a Popular Account of our Earth and its History, its Remarkable Minerals and Fossils, and the Phenomena of its Surface, including the Science of Weather and Climate. In-8°, 180 p. Ward and Lock. 1f,25.

PAGE (D.). — Introductory Text-Book of Geology. Revised and in great part re-written by *Ch. Lapworth*. 12th and enlarged ed. In-8°, 316 p. Blackwood. 4f,40.

PRETSWICH (J.). — Geology, Chemical, Physical and Stratigraphical. 2 vols. Vol. 2 : Stratigraphical and Physical. In-8°, 620 p. Frowde. 45 fr.

TEALL (J. J. H.). — British Petrography. With Special Reference to the Igneous Rocks. Coloured, etc., Illusts. In-8°, 458 p. Dulau. 68f,75.

4° *Mécanique. — Exploitation des mines.*

BASSET (A. B.). — A Treatise on Hydrodynamics. With numerous Examples. Vol. I. Demy in-8°. Bell and Sons. 13f,15.

BROUGH (B. H.). — A Treatise on Mine Surveying. With numerous Diagrams. In-8°, 314 p. Griffin. 9f,40.

COLLINS (J. H.). — A First Book of Mining and Quarrying. With the Sciences Connected therewith. With numerous Illusts. 2nd ed., revised, with additions. In-8°, 126 p. Lockwood. 1f,90.

DAVIES (D. C.). — A Treatise on Earthy and other Minerals and Mining. 2nd ed. In-8°, 346 p. Crosby Lockwood. 15f,65.

—— A Treatise on Metalliferous Minerals and Mining. 4th ed. In-8°, 440 p. Crosby Lockwood. 15f,65.

GLANVILLE (E.). — The South African Gold Fields. In-8°, 128 p. Swan Sonnenschein. 1f,25.

HARRIS (G. F.). — Granites and our Granite Industries. With Illusts. In-8°, 140 p. Crosby Lockwood. 3f,15.

HERING (C.). — Principles of Dynamo-Electric Machines. With Directions for Designing and Constructing Dynamos, Appendix

of Articles on Allied Subjects and Table of Equivalents of Units of Measurement. In-8°. Spons. 13f,15.

KNIGHT (C.). — The Mechanician : A Treatise on the Construction and Manipulation of Tools for the Use and Instruction of Young Engineers and Scientific Amateurs. 4th ed. In-4°. Spons. 22f,50.

KNIGHT (R.). — The Practical Boiler Maker, Iron Ship Builder, and Mast Maker. 4 th ed. In-8°, 150 p. Wyman. 6f,25.

JAMIESON (A.). — A Text Book on Steam and Steam Engines. 3rd ed. With numerous Diagrams. Four Folding Plates and Examination Questions. In-8°, 416 p. Griffin. 9f,40.

JONES (R. H.). — Asbestos : Its Production and Use. With some Account of the Asbestos Mines of Canada. In-8°, 76 p. Lockwood. 1f,25.

MARKS (W. D.). — The Relative Proportions of the Steam Engine. 3rd ed., revised and enlarged. In-8°. Lippincott. 18f,75.

MATHERS (E. P.). — Golden South Africa; or, The Gold Fields Revisited : Being Further Glimpses of the Gold Fieds of South Africa. With Maps. In-8°, 389 p. Whittingham. 3f,15.

MOREING (C. A.). — Telegraphic Mining Code, Alphabetically Arranged for use of Mining Companies, Mining Engineers, and all Persons interested in Mines. In-8°, 324 p. Clowes. 13f,15.

PINKERTON (R. H.). — An Elementary Text Book of Dynamics and Hydrostatics adapted to the Requirements of the Science and Art Examinations in Theoretical Mechanics. In-12, 276 p. Blackie. 4f,40.

PORTER (C. T.). — A Treatise on the Richards Steam Engine Indicator. 4th ed., revised and enlarged. In-8°, 270 p. Spons. 11f,25.

RANKINE (W. J. M.). — A Manual of the Steam Engine and other Prime Movers. 12th ed., Revised by *W. J. Millar*. In-8°, 644 p. Griffin. 15f,65.

ROBINSON (J. L.). — Elements of Dynamics (Kinetics and Statics). With numerous Exercises. A Text-book for Junior Students. In-8°, 368 p. Rivingstons. 7f,50.

SILBERBACH (J. H.). — A Handbook of Vegetable and Mineral Products of all Countries Imported into Great Britain, Geographically Arranged for Use in Schools. In-8°, 30 p. Liverpool, *Journal of Commerce*. 0f,65.

THURSTON (R. H.). — Manual of Steam Boilers : Their Design, Construction and Operation. For Technical Schools and Engineers. In-8°. Spons. 37f,50.

5° *Constructions. — Chemins de fer.*

DORSEY (E. B.). — English and American Railroads Compared. With Discussion by *W. W. Evans, T. C. Clark* and *E. P. North*. In-8°. Trübner. 8f,15.

HUTTON (W. S.). — The Practical Engineer's Handbook. 2nd ed., carefully revised, with additions. In-8°, 490 p. Crosby Lockwood. 22f,50.

Parliamentary. — Railway Accidents. Returns for 1887. Plans. 4f,40.

—— —— Returns for Quarter ending March 31. 1f,90.

—— Railways. Continuous Brakes. Returns to Dec. 30, 1887. 1f,70.

—— Railways Employés. Hours of Duty. Return. 0f.65.

—— —— Signal Arrangements. Returns for 1887. 1f,05.

—— Railways, etc. Bills, 1888. Report by Board of Trade. 0f,65.

REYNOLDS (M.). — Locomotive Engine Driving : A Practical Manual for Engineers in charge of Locomotive Engines. 8th ed., comprising, besides other Additional Matter, a Key to the Locomotive Engine. In-8°, 270 p. Crosby Lockwood. 5f,65.

UNWIN (W. C.). — The Testing of Materials of Construction : A Text-Book for the Engineering Laboratory, and a Collection of the Results of Experiment. In-8°, 490 p. Longmans. 26f,25.

6° *Objets divers.*

BURT (E. A. P.). — The Standard Timber Measurer : A Practical Theatise on the Cubic and Superficial Measurement of all Descriptions of Timber, with Complete Sets of Tables of Solid Contents, with a Quantity of other Valuable and Useful Information. In-8°, 313 p. Rider and Son. 18f,75.

Challenger. — Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. *Challenger* during the Years 1873-1876. Prepared under the Superintendence of the late Sir *C. Wyville Thomson*. Zoology, Vol. 23. 50 fr.

—— Zoology. Vol. 24. Text and Vol. of Plates. 112f,50.

—— Zoology. Vol. 25. 52f,50.

HEDGES (K.). — Precautions to be Adopted on Introducing the Electric Light; with Notes on the Prevention of Fire Risk. In-8°, 112 p. Spons. 4f,40.

PATTON (J. H.). — Natural Resources of the United States. In-8°. 523 p. D. Appleton and Co. 15f,65.

SELL'S Telegraphic Code. 3rd ed. In-8°. Sell. 1f,25.

URQUHART (J. W.). — Electro-Plating. 2nd ed., carefully revised, with Additions. In-8°, 226 p. Crosby Lockwood. 6f,25.

OUVRAGES AMÉRICAINS.

CHURCH (I. P.). — Mechanics of Materials : Treatise on the Elasticity and Strength of Beams, Columns, Arches, etc., for Students of Engineering. In-8°. New-York. 15f,65.

—— Mechanics of the Strength and Elasticity of Solids : Being Part 3 of « *Mechanics of Engineering* » In-8°. New-York. 15f,65.

CLAYPOLE (E. W.). — The Lake Age in Ohio; or, Some Episodes during the Retreat of the North American Ice-sheet. In-8°, 42 p. Cincinnati. 5 fr.

COOPER (J. H.). — A Treatise on the Use of Belting for the Transmission of Power. 3rd ed., with Appendix, bringing the Subject fully to the Present Time. In-8°, 400 p. Philadelphie. 22f,50.

CROSS (Rev. R. T.). — Clear as Crystal. Five-Minute Talks on Lessons from Crystals. In-16, 206 p. New-York. 6f,25.

FORD (W. H.). — Boiler-Making for Boiler-Makers : A Practical Treatise on Work in the Shop, showing the Best Methods of Riveting, Bracing and Staying, Punching, Drilling, Smelling, etc., and the most Economical Manner of Obtaining the Best Quality of Output at the Least Expense. In-16, 203 p. New-York. 5f,65.

GILLMORE (Q. A.). — Notes on the Compressive Resistance of Freestone, Brick Piers, Hydraulic Cements, Mortars and Concretes. In-8°, 198 p. New-York. 18f,75.

GRIMSHAW (R.). — The Pump Catechism : A Practical Help to Runners, Owners and Makers of Pumps of any Kind, covering the Theory and Practice of Designing, Constructing, Erecting, Connecting and Adjusting. In-16. New-York. 5f,65.

HUDSON (J. R.). — Tables for Calculating the Cubic Contents of Excavations and Embankments. Vol. 2. In-8°, 84 p. New-York. 5f,65.

HUNT (T. S.). — A New Basis of Chemistry : A Chemical Philosophy. In-12. Boston. 12f,50.

HUNT (T.-S.). Mineral Physiology and Physiography; or, Geological and Mineralogical Studies. With a General Introduction. In-8°, 700 p. Boston. 31f,25.

Mineral Resources of the United States, Calendar Year, 1886. By *David T. Day*, Chief of Division of Mining Statistics and Technology. (*United States Geological Survey*). Demy in-8°, 813 p. Washington, Government Printing Office. 2f,50.

KNEELAND (S.). — Volcanoes and Earthquakes. A popular Account of their Nature, Causes, Effects and geographical Distribution. In-8° av. fig. Boston. 18f,75.

PULSIFER (W. H.). — A History of Lead and the Manufacture of White Lead and Lead Oxides. In-8°. New-York. 25 fr.

THURSTON (R. H.). — Steam Boilers in Theory and Practice. In-12. New-York. 8f,15.

—— A Manual of Steam-Boilers; their Designs, Construction and Operation. For Technical Schools and Engineers. In-8°, 677 p. New-York. 31f,25.

OUVRAGES ALLEMANDS.

1° *Mathématiques pures.*

BAUR (M.). — Synthetische Einleitung der ebenen Linien III. Ordnung. Stuttgart, Metzler. In-8°, 58 p. av. 24 fig. et 6 pl. 3f,50. (763)

CONZ (G.). — Lehrbuch der Perspective. Stuttgart, Wittwer. In-8°, VIII-144 p. av. 113 dessins dans le texte. 6f,25. (2037)

HÄBLER (Th.). — I. Maxima und Minima symmetrischer Funktionen. II. Betrachtungen über die Determination. Grimma, Gensel. In-4°, 53 p. avec fig. 1f,25. (1612)

HEGER (R.). — Einführung in die Geometrie der Kegelschnitte. Breslau, Trewendt. In-8°, 62 p. av. fig. dans le texte. 1f,50. (770)

LEHMANN (E.). — De la Hire und seine sectiones conicae. I. Tl. Leipzig, Hinrichs'Sort. In-4°, 28 p. av. fig. 1f,50. (1618)

REDLICH (A.). — Praktische Anleitung zur algebraischen Entwickelung und Lösung der Gleichungen der höheren Grade, nebst Uebungsbeispielen. Breslau, Aderholz. In-4°, IV-88 p. 5 fr. (781)

SCHWARTZ (A.). — Ueber lineäre partielle Differential-Gleichungen II. Ordnung. Berlin; Tübingen, Fues. In-8°, 36 p. 1 fr. (784)

WEISSENBORN (H.). — Gerbert. Beiträge zur Kenntnis der Mathematik des Mittelalters. Berlin, Mayer und Müller. In-8°, VII-251 p. av. 6 pl. 11f,25. (1235)

2° *Physique. — Chimie. — Métallurgie.*

ARCHE (A.). — Die Gewinnung der Metalle und der Producte der chemischen Grossindustrie nach den Arbeiten und Methoden der hervorragendsten Hütten und Fabriken des nördlichen Europas. 1ter. Heft : Die Gewinnung und Darstellung des Bleies und seiner Producte. Leipzig, Felix. In-4°, VI-114 p. av. 4 pl. et tabl. 7f,50. (1032)

v. BAUERNFEIND (C.-M.). — Ergebnisse aus Beobachtungen der terrestrischen Refraktion. 3. Mittheilung. (Extr. des *Abhandl. d. k. bayrischen Akad. d. Wissenschaften.*) Munich, Franz. In-4°, 51 p. av. 1 pl. 2 fr. (1201)

BINNECKER (F.). — Ueber verschiedene Metallsalze als Sauerstoffüberträger an schweflige Säure. Wetzlar; Tübingen, Fues. In-8°, 45 p. 1f,25. (765)

BOLTZMANN (L.). — Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen. Vienne, Tempsky. In-8°, 40 p. 0f,90. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften.*) (1593)

BONHOEFFER (O.). — Zur Kenntniss des Diphenylharnstoffchlorids. Stuttgart; Tübingen, Fues. In-8°, 37 p. 1f,25. (767)

DI CENTA (H.). — Ueber die Oxydationsprodukte der Oxyazelainsäure. Stuttgart. In-8°, 33 p. 1f,25. (1597)

DÜRRE (E.-F.). — Die Anlage und der Betrieb der Eisenhütten. Ausführliche Zusammenstellung neuerer und bewährter Constructionen aus dem Bereiche der gesammten Eisen- und Stahl-Fabrikation. Unter Berücksichtigung aller Betriebs-Verhältnisse bearbeitet. 29e livr. Leipzig, Baumgärtner. In-4°. T. III, p. 354-424 av. 120 pl. et nombreuses fig. 7f,50. (306)

GERBER (P.). — Der absolute Nullpunkt der Temperatur. Die Arbeit der Wärme beim Sieden und die Dämpfe im Zustande der Sättigung. (Extr. des *Nova Acta d. k. Leop.-Carol. deutsch. Akad. d. Naturforscher.*) Halle; Leipzig, Engelmann. In-4°, 24 p. 1f,50. (1212)

GRIEBSCH (P.). — Beiträge zur Kenntnis der physikalischen Isomerie einiger Hydroxylaminderivate. Königsberg, Gräfe und Unzer. In-8°, 44 p. 1f,25. (1608)

GRÜNWALD (A.). — Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kokle. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenchaften*). Vienne, Tempsky. In-8°, 63 p. 1f,15. (1611)

Handwörterbuch, neues, der Chemie. Auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie und unter Mitwirkung von Baumann, Bunsen, Fittig, etc., bearbeitet und redigirt von *Hm. v. Fehling*. Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von *C. Hell*. 57e livr. Brunswick, Vieweg und Sohn. In-8°, t. V, p. 321-416 av. fig. 3 fr. (107)

HEINZERLING (C.). — Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Livr. 3-9. Cassel, Fischer. In-8°, p. 161-720. Chaque livraison, 2f,50. (310)

JONAS (V.). — Photomotrische Bestimmung der Absorptionsspektra roter und blauer Blütenfarbstoffe. Ratibor; Kiel, Lipsius und Tischer. In-8°, 52 p. av. 1 pl. 1f,50. (109)

KRÜSS (H.). — Die Farben-Korrektion der Fernrohr-Objektive. (Extr. des *Abhandl. aus dem Gebiete d. Naturwissenschaften*. Hambourg, Friederichsen und Co. In-4°, 40 p. 3 fr. (419)

NATANSON (L.). — Ueber die kinetische Theorie unvollkommener Gase. Dorpat, Karow. In-4°, 45 p. 1f,90. (119)

SOHST (O.). — Ueber krystallisirte Zuckersäure (Zuckerlactonsäure), ihre Eigenschaften und ihre Zersetzungsproducte mit Salzsäure. Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht. In-8°, 34 p. av. 1 pl. 1f,25. (1635)

TOLLENS (B.). — Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. (Extr. du *Handwörterbuch der Chemie* de L. Ladenburg.) Breslau, Trewendt. In-8°, XIV-370 p. av. 24 fig. dans le texte. 11f,25. (1639)

VALEUR (F.). — Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben. Aix-la-Chapelle. In-8°, 60 p. 1 fr. (787)

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

Abhandlungen zur geologischen Specialkarte von Preussen und den Thüringischen Staaten. T. VII, fasc. 4. Beiträge zur Kenntniss der Gattung Lepidotus; von *W. Branco*. Berlin, Schropp. In-8°, III-84 p. av. un atlas de 8 pl. 15 fr. (2029)

ANDREAE (A.) und W. KÖNIG. — Der Magnetstein vom Franckenstein an der Bergstrasse (Ext. des *Abhandl. d. Senckenb. naturforsch. Gesellschaft*.) Frankfort-sur-Mein, Diesterweg. In-4°, 21 p. av. 2 pl. et 2 fig. dans le texte. 5 fr. (1195)

BARRANDE (J.). — Système silurien du centre de la Bohême. 1re partie : Recherches paléonthologiques. Continuation éditée par le Musée Bohême. Vol. VII, 1re section. Publié par *W. Waagen*. Prague; Leipzig, Gerhard. In-4°, XVII-233 p. av. 39 pl. 50 fr. (762)

—— Echinodermes. Études locales et comparatives. Extraits du Système silurien du centre de la Bohême. Vol. VII : Echinodermes. Publié par *W. Waagen*. Prague; Leipzig, Gerhard. In-8°, XXVIII-356 p. av. 4 pl. 3f,75. (1200)

BREZINA (A.) und E. COHEN.— Die Structur und Zusammensetzung der Meteoreisen, erläutert durch photographisphe Abbildungen geätzter Schnittflachen. Die Aufnahme von *J. Grimm* in Offenburg. Livr. 2 et 3. Stuttgart, Schweizerbart. In-4°, 14 pl. av. 9 f. de texte. 40 fr. (98)

CREDNER (H.). — Stegocephalen des Rothliegenden. Leipzig, Engelmann. In-8°, 10 p., 2 pl. et 3 fig. 7f,50. (99)

EPSTEIN (T.). — Geonomie (mathematische Geographie), gestützt auf Beobachtungen und elementare Berechnungen. Vienne, Gerold's Sohn. In-8°, XV-576 p. av. 166 fig. dans le texte et 18 pl. 18f,75. (409)

v. ETTINGSHAUSEN (C.) und FR. KRASAN. — Beiträge zur Erforschung der atavistischen Formen anlebenden Pflanzen und ihrer Beziehungen zu den Arten ihrer Gattung. (Extr. des *Denkschriften der k. Akademie der Wissenschaften.*). Vienne, Tempsky. In-4°, 12 p. av. 4 pl. 2f,75. (1601)

v. ETTINGSHAUSEN (C.) und FR. STANDFEST. — Ueber Myrica lignitum Ung. und ihre Beziehungen zu den lebenden Myrica-Arten. (Extr. du même recueil.) Vienne, Tempsky. In-4°, 8 p. av. 2 pl. 1f,50. (1602)

v. FRITSCH (K.). — Allgemeine Geologie. Stuttgart, Engelhorn. In-8°, XXXVI-500 p. av. 102 fig. 17f,50. (1211)

FRÜH (J.-J.). — Beiträge zur Kenntniss der Nagelfluh der Schweiz. (Extr. des *Denksch. d. schweiz. naturforsch. Gesellschaft*). Bâle, Georg. In-4°, 203 p. av. 17 fig. et 4 pl. 10 fr. (2041)

GOLDSCHMIDT (V.). — Ueber krystallographische Demonstration mit Hilfe von Korkmodellen mit farbigen Nadelstiften. Berlin, Springer. In-8°, 20 p., av. 6 pl. 3f,75. (1605)

—— Index der Krystallformen der Mineralien. T. II, fasc. 1-3. T. III, fasc. 1. Berlin, Springer. In-8°, 192 et 25 p. 7 fr. (1606)

—— Ueber Projection und graphische Krystallberechnung. Berlin, Springer. In-8°, VI-97 p., av. 123 fig. dans le texte. 7f,50. (1607)

HANDMANN (R.). — Die fossile Conchylienfauna von Leobersdorf im Tertiärbecken von Wien. Münster, Aschendorff. In-8°, 47 p., av. 8 pl. 3 fr. (769)

Heer (*O.*). Lebensbild eines schweizerischen Naturforschers. T. II. O. Heer's Forscherarbeit und dessen Persönlichkeit. Von *B. Schröter*, unter Mitwirkung von Gst. Stierlin und Gfr. Heer. Mit einem Vollbild in Farbendruck und zahlreichen Holzschn. aus der *Urwelt der Schweiz* von O. Heer. Livr. 2-4. Zürich, Schulthess. In-8°, p. 81-320. Chaque livraison 1f,75. (414)

HOLZAPFEL (E.). — Die Mollusken der Aachener Kreide. I. Abth. : Cephalopoda und Glossophora. (Extr. des *Palaeontographica.*) Stuttgart, Schweizerbart. In-4°, IV-152 p., av. 18 pl. 50 fr. (2043)

KERNER V. MARILAUN (A.). — Studien über die Flora der Diluvialzeit in den östlichen Alpen. (Extr. des *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften.*) Prague, Tempsky. In-8°, 33 p. 2 fr. (1616)

KITTEL (E.). — Beiträge zur Kenntniss der fossilen Säugethiere von Maragha in Persien. I. Carnivoren. (Extr. des *Annalen des k. k. naturhist. Hofmuseums.*) Vienne, Hölder. In-8°, 22 p., av. 5 pl. 8f,75. (417)

KOBELT (W.). — Iconographie der schalentragenden europäischen Meeresconchylien. 7e fasc. Cassel, Fischer. In-4°. T. I, VIII p. et p. 145-171, av. 4 pl. 5 fr. Édition color. 7f,50. (113)

KOKEN (E.). — Eleutherocerus, ein neuer Glyptodont aus Urugay. (Extr. des *Abhandl. d. k. preuss. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin.*) Berlin, G. Reimer. In-4°, 28 p., av. 2 pl. 2f,50. (2046)

MAILLARD (G.). — Considérations sur les fossiles décrits comme algues. (Extr. des *Mémoires de la Soc. paléontologique suisse.*) Genève. In-4°, 40 p., av. 5 pl. 12 fr. (1218)

MANGOLD (G.). — Ueber die Altersfolge der vulkanischen Gesteine und der Ablagerungen des Braunkohlengebirges im Siebengebirge. Kiel, Lipsius und Tischer. In-8°, 36 p., av. 1 pl. 1f,75. (1621)

MARTINI und CHEMNITZ. — Systematisches Conchylien-Cabinet. In Verbindung mit Philippi, L. Pfeiffer, Dunker, etc., neu herausgegeben und vervollständigt von *H. C. Küster*, nach dessen Tode fortgesetzt von *W. Kobelt*. Livraisons 348-352. Nüremberg, Bauer und Raspe. In-4°, 160 p., av. 29 pl. color. Chaque livraison 11f,25. (116)

—— Systematisches Conchylien-Cabinet. In Verbindung mit Philippi, L. Pfeiffer, Dunker, etc., neu herausgegeben und vervollständigt von *H. C. Küster*, nach dessen Tode fortgesezt von *W. Kobelt*. Section 114. Nüremberg, Bauer und Raspe. In-4°, p. 113-176, av. 18 pl. color. 33f,75. (117)

MEHNERT (E.). — Ueber Glacialerscheinungen im Elbsandsteingebiet. Pirna, Diller und Sohn. In-4°, 42 p. 1f,90. (2052)

Publicationen des siebenbürgischen Museum-Vereins. Abhandlungen 1887. Nr. 1. (Paläontologische Beiträge zur Kenntniss der rumänischen Karpathen. I. Kreidebildungen im Quellengebiet der Damhovitia. Von *Fr. Herbich.* 48 p. av. 17 pl.). Klausenburg. In-8°. 7f,50. (778)

QUENSTEDT (F. A.). — Die Ammoniten des schwäbischen Jura. 16e fasc. In-4°, avec texte in-8°. Stuttgart, Schweizerbart. p. 817-880, av. 6 pl. 12f,50. (123)

STUDER (Th.). — Ueber den Steinkern des Gehirnraumes einer Sirenoide aus dem Muschelsandstein von Würenlos (Kanton Aargau). (Extr. des *Abhandl. d. schweizer. paläont. Gesellschaft.*) Zürich. In-4°, 22 p., av. 2 pl. 7 fr. (1638)

SUESS (E.). — Das Antlitz der Erde. Bd. II. Vienne; Prague. In-8°, IV-704 p., av. 42 fig., 1 pl. et 2 cartes en couleur. 31f,25. (1232)

TRAUBE (H.). — Die Minerale Schlesiens. Breslau, Kern. In-8°, XVI-285 p., av. 30 zincogr. 11f,25. (786)

WEITHOFER (A.). — Ueber einen neuen Dicynodonten (Dicynodon simocephalus) aus der Karrooformation Südafrikas. (Extr. des *Annalen d. k. k. naturhist. Hofmuseums.*) Vienne, Hölder. In-8°, 6 p., av. 1 pl. 1f,75. (1640)

4° *Mécanique. — Exploitation des mines.*

ACHEPOHL (L.). — Das rheinisch-westfälische Bergwerks-Industrie-Gebiet. Eine Beschreibung aller Bergwerkschaften, Bohrgesellschaften, bedeutenden Eisen — etc. Werke in Rheinland und Westfalen. Essen, Silbermann. In-8°, XI-383 p. 18f,75. (1031)

LAMPRECHT (R). — Die Kohlen-Aufbereitung. Leipzig, Felix. In-8°, XII-114 p., av. un atlas de 26 pl. autogr. in-f°. 15 fr. (313)

MILLER (A.). — Ueber die Grundlagen der Bestimmungsmethode des longitudialen Elastizitätsmodus. (Extr. des *Abhandl. d. k. Akad. d. Wissenschaften.*) Munich, Franz. In-4°, 58 p. 2f,15. (2053)

PETERSEN (J.). — Lehrbuch der Dynamik fester Körper. Copenhague. In-8°. 9f,40. (1627)

RAUSENBERGER (O.). — Lehrbuch der analytischen Mechanik. T. I. Mechanik der materiellen Punkte. Leipzig, Teubner. In-8°, VIII-318 p., av. fig. dans le texte. (Paraîtra en 2 volumes.) 10 fr. (1631)

SALOMON (B.) und C. FORCHHEIMER. — Neuere Bagger- und Erdgrabemaschinen. (Extr. de la *Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.*) Berlin, Springer. In-4°, v-77 p., av. fig. dans le texte et 7 pl. 10 fr. (1065)

SCHWARZ (A.). — Die Eis- und Kühlmaschinen und deren Anwendung in der Industrie. Für Theoretiker und Praktiker bearbeitet. Munich, Oldenbourg. In-8°, x-563 p., av. 137 fig. et 2 pl. 17f,50. (1067)

v. WEX (G.). — Hydrodynamik. Entwicklung neuer genauer Formeln zur Berechnung der Wasserabflussmengen bei Ueberfallwehren, Grundschleussen, Schützenöffnungen und bei Wasserausleitungen in Canäle. Leipzig, Engelmann. In-8°, x-168 p., av. 6 tabl. et 5 pl. 7f,50. (1070)

5° *Constructions. — Chemins de fer.*

LIERNUR (C. T.). — Rationelle Städteentwässerung. Eine kritische Beleuchtung sämmtlicher Systeme. T. II. Berlin, v. Decker. In-8°, IV-426 p. 12f,50. (646)

SCHAROWSKY (C.). — Musterbuch für Eisen-Constructionen. 1re partie, 2e livr. Leipzig, Spamer. In-f°, p. 41-80, av. fig. 1f,90. (649)

STÖCKL (C.) und W. HAUSER. — Hilfs-Tabellen für die Berechnung eiserner Träger mit besonderer Rücksichtnahme auf Eisenbahnbrücken. Vienne, Spielhagen und Schurich. In-8°, XLVIII-182 p., av. 24 fig. et 2 pl. 15 fr. (1893)

ZIMMERMANN (H.). — Die Berechnung des Eisenbahn-Oberbaues. Berlin, Ernst und Korn. In-8°, XII-308 p., av. 118 fig. dans le texte, 12 pl. et plusieurs tableaux. 25 fr. (1073)

6° *Objets divers.*

GROFE (G.). — Ueber die Pendelbewegung an der Erdoberfläche. Dorpat, Karow. In-4°, 34 p. 1f,50. (1610)

Handbuch der Ingenieurwissenschaften in 4 Bdn. T. IV. Die Baumaschinen. Unter Mitwirkung von L. Franzius herausgegeben von F. Lincke. Leipzig, Engelmann. In-8°, VII-119 p., av. 37 fig. et 6 pl. 6f,25. (309)

OUVRAGES ITALIENS.

1° *Mathématiques pures.*

AMODEO (F.). — Sopra un particolare connesso (2,2) con due punti singolari e due rette singolari : memoria geometrica che fa seguito a quella sulle coniche bitangenti a due coniche. Naples, s. tip. In-8°, 12 p. (2103)

ARZELÀ (C.). — Sulla teoria delle funzioni analitiche : nota presentata alla r. accademia delle scienze dell' istituto di Bologna nella sessione delli 18 dicembre 1887. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-8°, 15 p. (Extr. du *Rendiconto d. sessioni della r. accad. d. scienze dell' istit. di Bologna.*) (1209)

ASCHIERI (F.). — Geometria analitica dello spazio. Milan, U. Hoepli. In-16°, iiij-196 p. avec fig. (825)

—— Geometria projettiva. Seconda edizione con aggiunte e correzioni. Milan, U. Hoepli. In-8°, x-410 p. avec fig. 8f,50. (2621)

AZZARELLI (M.). — Alcuni teoremi e problemi sopra i triangoli annessi : nota. Rome, tip. delle Scienze matematiche e fisiche. In-4°, 18 p. (Extr. des *Atti dell' accad. pontif. de' Nuovi Lincei.*) (827)

BOCCARDO (E.-C.). — Trattato elementare completo di geometria pratica. Livr. 18-19 (dernière). Turin, Unione tipografico-editrice. In-4°, p. 209-319. La livraison 1f,60. (1210)

FAVARO (A.). — Intorno ad alcune applicazioni sul metodo delle equipollenze : nota. Venise, tip. Antonelli. In-8°, 7 p. (Extr. des *Atti del r. istit. veneto di scienze, lettere ed arti.*) (4475)

—— Sulla *Bibliotheca matematica* di Gustavo Eneström. Terza comunicazione. Venise, tip. Antonelli. In-8°, 6 p. (Extr. du même recueil.) (4476)

HENRY (C.). — Lettre à M. le prince D. B. Boncompagni sur divers points d'histoire des mathématiques. Rome, imp. des Sciences matémathiques et physiques. In-4°, 17 p. (Extr. du *Bulletino di bibliografia e di storia delle scienze matematiche e fisiche.*) (5013)

LORIA (G.). — Sugli enti geometrici generati da forme fondamentali in corrispondenza algebrica. Gênes, tip. Ciminago. In-8°, 28 p. (3094)

MARRE (A.). — Théorème du carré de l'hypoténuse. Rome, imp. des Sciences mathématiques et physiques. In-4°, 3 p. avec fig.

(Extr. du *Bullettino di bibliografia e di storia delle scienze matematiche e fisiche.*) (5016)

MONTESPERELLI (O.). — Costruzioni proiettive delle curve di second' ordine con elementi immaginarî. Velletri, tip. De Lazzaro. In-8°, viij-131 p. (5416)

MORERA (G.). — Sulla integrazione delle equazioni a derivate parziali del primo ordine : nota. Gênes, tip. Ciminago. In-8°, 7 p. (Extr. du *Giornale della soc. di letture e conversazioni scientifiche.*) (2118

PEANO (G.). — Calcolo geometrico secondo l'Ausdehnungslehre di H. Grassmann, preceduto dalle operazioni della logica deduttiva. Turin, fr. Bocca. In-8°, x-170 p. 3f,50. (3095)

PERINCIOLI (C.). — Legge dei satelliti; scoperta delle orbite di essi; applicazione della teoria ai moti della luna nelle sue relazioni colla terra e sole. Milan, Vallardi. In-8°, 30 p. avec planche. (336)

PERRONI (A.). — Sul punto doppio apparente della cubica gobba : nota. Gênes, tip. Ciminago. In-8°, 3 p. (Extr. du *Giornale d. soc. di letture e conversazioni scientifiche.*) (2120)

PINCHERLE (S.). — Sulla risoluzione dell' equazione funzionale $\Sigma h_\nu \varphi(x+\alpha)=f(x)$ a coefficienti costanti : memoria. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-4°, 29 p. (Extr. des *Memorie della r. accad. d. scienze dell' istit. di Bologna.*) (5418)

PIUMA (C. M.). — Intorno a due classi di integrali esprimabili con soli logaritmi : nota. Gênes, tip. Ciminago. In-8°, 34 p. (Extr. du *Giornale d. soc. di letture e conversazioni scientifiche.* (2121)

RUFFINI (F. P.). — Di alcune proprietà della rappresentazione sferica del Gauss : memoria. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-4°, 22 p. (Extr. des *Memorie della r. accad. d. scienze dell' istit. di Bologna.*) (3097)

SAPORETTI (A.). — Analisi nuova per dimostrare l' usato metodo pratico degli immaginari e teoria, più generale dell' usata, sulle relazioni fra i coefficienti delle funzioni algebrico-intere ad una variabile ed i fattori lineari, siano funzionali, siano proprî, delle equazioni : memoria. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-4°, 19 p. (Extr. du même recueil.) (1217)

2° *Physique. — Chimie.*

BAZZI (E.). — Sullo spostamento delle linee di livello che si osserva in un disco metallico ruotante, traversato da corrent

voltaiche. Pise, tip. T. Nistri e C. In-8°, 27 p. (Extr. des *Annali d. r. scuola normale superiore di Pisa.*) (2105)

CAVAZZI (A.). — Azione del fluoruro di silicio sulla chinina sciolta in liquidi diversi : nota. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-4°, 7 p. (Extr. des *Memorie della r. accad. d. scienze dell' istit. di Bologna.*) (331)

CIRLA (E.). — Il fulmine e il parafulmine. Milan, edit. dell' *Electricità.* In-16, 223 p. avec fig. 2 fr. (2109)

COMBONI (E.). — Relazione sull' analisi chimica di un' acqua di sorgente del comune di Motta di Livenza. Oderzo, tip. G.-B. Bianchi. In-4°, 16 p. (5012)

CRAVERI (F.). — Essais de l'argent et de l'or au chalumeau. Milan, impr. Nationale. In-8°, 56 p., av. fig. (333)

DENZA (F.). — Osservazioni meteorologiche in pallone, eseguite in Italia negli anni 1885-86. Rome, tip. lit. del Comitato d' artigliera e genio. In-8°, 29 p. (Extr. de la *Rivista d' artiglieria e genio.*) (1619)

EGIDI (G.). — Intorno alla direzione e velocità delle nubi ed alla correzione del barometro : lettera al p. Felice Ciampi. Rome, tip. delle Scienze matematiche e fisiche. In-4°, 11 p. (Extr. des *Atti dell' accad. pontif. de' Nuovi Lincei.*) (831)

FERRARIS (G.). — Sulle differenze di fase delle correnti sul ritardo dell' induzione e sulla dissipazione di energia nei trasformatori : ricerche sperimentali e teoriche. Turin, E. Loescher. In-4°, 52 p., av. planche. (Extr. des *Memorie d. r. accad. d. scienze di Torino.*) (3093)

FITTIPALDI (E.). — La meteorologia in Basilicata : relazione fatta alla riunione dei meteorologi italiani, tenutasi in Aquila nei giorni 5-8 settembre 1887. Potenza, tip. Editrice. In-8°, 15 p. (833)

GUIDI (F.). — L' energia magnetica modificata delle vibrazioni sonore : memoria. Rome, tip. delle Scienze matematiche e fisiche. In-4°, 2 p. (Extr. des *Atti dell' accad. pontif. de' Nuovi Lincei.*) (2113)

LUCHESI (A.). — Supplemento alle tavole psicrometriche inserite nella edizione seconda delle tavole della meteorologia (R. ufficio centrale di meteorologia e di geodinamica). Rome, tip. eredi Botta. In-8°, 45 p. (1620)

LUVINI (J.). — Contribution à la météorologie électrique; notes. Turin, impr. L. Roux et C°. In-8°, 103 p. 2 fr. (5014)

MAGRINI (F.). — Osservazioni continue della elettricità atmosferica, fatte a Firenze negli anni 1883, 1884, 1885, 1886 : me-

moria. Florence, tip. dei succ. Le Monnier. In-8°, 15 p., av. planche. (2116)

MARTINOTTI (G.). — Le nuove idee sulla teoria del sifone : esperienze. Urbino, tip. della Cappella. In-8°, 17 p. av. fig. (5017)

RIGHI (A.). — Sulla forza elettromotrice delle coppie a liquido poco conduttore : memoria. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-4°, 19 p. (Extr. des *Memorie della r. accad. d. scienze dell' istit. di Bologna.*) (3096)

SANTINI (S.). — Analisi chimica dell' acqua solforosa-fredda-medicinale di Rofanello. Tolentino, tip. F. Filelfo. In-8°, 28 p. (337)

VECCHIONE (F.). — Conversioni delle forze fisiche e il principio attivo della vita : avviamento allo studio della filosofiia naturale. Avellino, tip. Tulimiero e C. In-8°, 51 p. 1 fr. (1625)

VILLARI (E.). — Studî e variazioni intorno alle macchine elettriche ad influenza, e descrizione di una nuova e grande macchina a otto dischi. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-4°, 9 p. av. planche. (Extr. des *Memorie della r. accad. d. scienze dell' istit. di Bologna.*) (340)

ZANON (G.). — Principî di fisica secondo la dottrina dell' ilemorfismo moderno. Seconda edizione. Venise, tip. Emiliana. In-8°, 307 p. (5422)

3° *Minéralogie. — Géologie. — Paléontologie.*

D'ACHIARDI (A.). — Guida al corso di litologia : Parte I. Pise, E. Spōrri. In-8°, IV-183 p. 4 fr.

BERTELLI (T.). — Osservazioni fatte in occasione di una escursione sulla riviera ligure di ponente dopo i terremoti ivi seguiti in quest'anno. Rome, tip. F. Cuggiani. In-8°, 25 p. (Extr. des *Memorie della accad. pontif. dei Nuovi Lincei.*) (5009)

—— Sopra una memoria dei proff. T. Taramelli e G. Mercalli *I terremoti andalusi, cominciati il* 25 *décembre* 1884 : relazione ed osservazioni. Turin, tip. lit. s. Giuseppe. In-4°, 11 p. (5010)

BOMBICCI (L.). — Il programma per la geologia applicata e relative collezioni nella r. scuola degli ingegneri in Bologna. Bologne, soc. tip. già compositori. In-8°, 14 p. (4521)

BONOMI (A.). — Vulcani e terremoti : lettura. Rovereto, tip. Giorgio Grigoletti. In-8°, 24 p. (Extr. des *Atti dell' i. r. accademia.*) (3557)

BOSSI (B.). — La causa principale dei terremoti e di altre perturbazioni della natura : continuazione delle *Machie solari* dello

stesso autore. Porto Maurizio, tip. L. Demaurizj. In-8°, 36 p. (327)

BUCCA (L.). — Contribuzione allo studio petrografico dei vulcani viterbesi. Rome, tip. Reggiani et socî. In-8°, 9 p. (Extr. du *Bollettino del r. comitato geologico.*) (5412)

CAPELLINI (J.). — Compte rendu des séances de la commission internationale de la nomenclature géologique, tenues à Manchester en août et septembre 1887. Bologne, imp. Fava et Garagnani. In-8°, 15 p. (328)

LANZI (M.). — La diatomee fossili del monte delle Piche e della via Ostiense : nota. Rome, tip. delle Scienze matematiche e fisiche. In-4°., 9 p. (Extr. des *Atti dell' accad. pontif. de' Nuovi Lincei.*) (2115)

LOTTI (B.). — Un problema stratigrafico nel monte Pisano, Rome, tip. Reggiani e socî. In-8°, 15 p. av. planche. (Extr. du *Bolletino del r. comitato geologico.*) (5414)

MALAGOLI (M.). — Descrizione di alcuni foraminiferi nuovi del Tortoniano di Montegibio (Modenese). Modène, tip. Vincenzi. In-8°, 6 p. av. planche. (Extr. des *Atti d. società d. naturalisti di Modena.*) (2630)

—— Note paleontologiche sopra un astrogonium e una chirodota del pliocene. Modène, tip. G. T. Vincenzi e nipoti. In-8°, 6 p. av. planche. (Extr. du même recueil.) (5015)

MARZOCCHI (G.). — Astronomia e geologia : osservazioni compilate e svolte da *Giovanni Marzocchi.* Bologne, tip. Militare. In-16, 35 p. av. 3 pl. (5018)

MAZZUOLI (L.). — Sul modo di formazione dei conglomerati miocenici dell' Appennino ligure : nota. Rome, tip. Reggiani e socî. In-8°, 24 p. (Extr. du *Bolletino del r. comitato geologico.*) (5415)

MORINI (F.). — Intorno ad una speciale degenerazione delle leuciti : nota. Bologne, tip. Gamberini e Parmeggiani. In-4°, 11 p. av. planche. (Extr. des *Memorie della r. accad. d. science dell' istit. di Bologna.*) (2632)

NICOLIS (E.). — Spaccati geologici delle Prealpi settentrionali : memoria letta nella seduta del 14 aprile 1888. Vérone, tip. G. Franchini. In-8°, 36 p. avec planche. (Extr. du vol. LXVI de l'*Accad. d'agricoltura, arti e commercio di Verona.*) (5021)

PORTIS (A.). — Sui terreni attraversati dal confine franco-italiano nelle Alpi marittime. Rome, tip. Reggiani e socî. In-8°, 17 p. (Extr. du *Bolletino del r. comitato geologico.*) (5419)

ROTA (G.). — Ricerche chimico-mineralogiche su alcuni minerali

poco noti di Val Lanterna (Valtellina), eseguite nel laboratorio chimico della r. università di Torino. Sondrio, tip. Quadrio. In-8°, 21 p. (4478)

SACCO (F.). — Studio geologico dei dintorni di Guarene d'Alba. Turin, E. Loescher. In-8°, 20 p. av. planche. (Extr. des *Atti della r. accad. d. scienze di Torino.*) (3995)

SANNA SOLARO (G. M.). — I terremoti : ricerche sulle cause che li producono. Prato, tip. Giachetti, figlio e C. In-8°, 208 p. 3 fr. (1216)

Societa geologica italiana : statuto, regolamento, deliberazioni speciali, disposizioni del premio Molon, elenco dei socî al 1° gennaio 1888. Rome, tip. dei Lincei. In-8°, 21 p. (3996)

SQUINABOL (S.). — Nota preliminare su alcune impronte fossili nel carbonifero superiore di Pietratagliata : lavoro eseguito nel gabinetto di geologia della r. università di Genova. Gênes, tip. Ciminago. In-8°, 8 p. av. planche. (338)

TONI (F.). — Della collezione geologica paleontologica e paleoetnologica da lui raccolta : memoria per servire di dichiarazione e di guida all' osservatore della medesima, seguita da un articolo del prof. *Arpago Ricci* sull' età della pietra e l' uomo preistorico nel territorio spoletino (Accademia spoletina, anno 1888 : studî geologici). Foligno, stab. Scariglia. In-8°, 156 p. (3566)

UZIELLI (G.). — Sopra un cranio di coccodrillo trovato nel modenese. Ravenne, tip. U. Leonardi. In-8°, 9 p. (Extr. du *Bolletino della soc. geologica italiana*). (5421)

4° *Mécanique. — Exploitation des mines. — Droit des mines.*

ABIGNENTE (G.). — La proprietà del sottosuolo : studio storico giuridico (Ministero d'agricoltura, industria e commercio : direzione generale dell' agricoltura). Rome, tip. eredi Botta. In-8°, 277 p. 2f,50. (2975)

FALANGOLA (F.). — Sulle grandi mine nella roccia calcarea della catena peloritana (Sicilia) e nella roccia granitica di Baveno (Lago Maggiore). Rome, tip. lit. del Comitato di artiglieria e genio. In-8°, 38 p. av. 5 planches. (Extr. de la *Rivista d'artiglieria e genio.*) (2110)

GALETTI (B.). — Sul progetto per far cessare la crisi solfifera : osservazioni. Palerme, tip. Bizzarrilli. In-8°, 12 p. (2197)

GNECH (G.). — Note sulle minieri di piombo argentino di Gennamari ed Ingurtosu nella Sardegna, circondario d'Iglesias. Mi-

lan, tip. Bernardoni di C. Rebeschini e C. In-4°, 15 p. av. fig. (Extr. de l'*Industria*). (5062)

MARIANINI (A.). — Un teorema sull' urto dei corpi elastici. Modène, tip. della Soc. tipografica. In-4°, 7 p. (3560)

Osservazioni e voti sul progetto di legge per le miniere, approvato dal Senato nella seduta del 27 novembre 1887 (Camera di commercio ed arti di Cagliari). Cagliari, tip. già A. Timon. In-4°, 45 p. (4589)

PELLI (L.). — La meccanica dei solidi e la resistenza dei materiali : elementi compilati per le scuole di arti e mestieri e della marina mercantile. Milan, U. Hoepli. In-8°, 7-411 p. av. 307 fig. 12 fr. (4533)

Società delle miniere di Montevecchio : processi verbali dell' assemblea generale degli azionisti, tenuta nei giorni 12 e 27 novembre 1887; resoconto della campagna 1886-87; relazione dei sindaci. Rome, stamp. A. Ripamonti. In-4°, 19 p. (3241)

Societa di Monteponi (società anonima), campagna 1886-87; relazione del consiglio d'amministrazione all' assemblea generale degli azionisti del 17 dicembre 1887. Turin, tip. lit. Camilla e Bertolero. In-4°, 18 p. (3242)

TOSO (P.). — Miniera di valle Imperina presso Agordo : nota. Roma, tip. eredi Botta. In-8°, 17 p. (Extr. de la *Rivista mineraria.*) (2123)

VEROLE (P.). — Ricerche teoriche e sperimentali di Petroff sugli olii lubrificanti. Milan, tip. Bernardoni di C. Rebeschini e C. In-4°, 24 p. av. fig. (5109)

5° *Constructions. — Chemins de fer.*

BACCARINI (A.). — Le costruzioni ferroviarie in Italia. Florence, tip. dei succ. Le Monnier. In-8°, 88 p. 2f,00. (Extr. de la *Rivista generale delle ferrovie e dei lavori pubblici.*) (1252)

CERROTI (F.). — Esame critico delle varie formole in uso sulla spinta dei terrapieni, e proposta della formola generale

$$S = \delta h \left[\frac{h}{2} + \frac{z-1}{z} \times \frac{h'^2 + 2h'h''}{2(h' + h'')} \right] tg^2 \frac{1}{2} \alpha.$$

Rome, tip. lit. del Comitato d'artiglieria e genio. In-8°, 36 p. av. planche. (Extr. de la *Rivista d'artiglieria e genio.*) (4524)

COLOMBO (G.). — Manuale dell' ingegnere civile e industriale. Nona edizione. Milan, U. Hoepli. In-16, xiiij-347 p. (871)

COLOMBO (G.). Manuel de l'ingénieur. Première édition française sur la dixième édition italienne, traduit par *P. Marcillac*. Milan, U. Hoepli. In-16, xvij-360 p. av. fig. (5458)

LINOTTE (G.-C.). — Le ferrovie metropolitane e di circonvallazione e la stazione centrale in Roma: pensieri. Rome, stab. G. Civelli. In-4°, 44 p. (874)

MARCHESINI (G.-B.). — Del contratto di trasporto per strada ferrata secondo il nuovo codice di commercio e le nuove tariffe ferroviarie : manuale teorico-pratico. Turin, Unione tipogr. editrice. 2 vol. in-8°, 282 p., 486 p. 12 fr. (5063)

MARGARA (E.). — Tram-velocipide : nuova applicazione industriale, il non plus ultra della comodità, della sicurezza e dell' economia. Voghera, tip. succ. G. Gatti. In-16, 27 p. (4531)

SILINGARDI (A.). — I progetti ferroviarî e le società : considerazioni di un tecnico. Sienne, tip. all' insegna dell' Ancora. In-16, 7 p. (3604)

Sulle esperienze di rottura di due ponti di ferro a travate rettilinee presso la stazione di Bilt (Utrecht). Rome, tip. del Comitato d' artiglieria e genio. In-8°, 15 p. av. 6 pl. (Extr. de la *Rivista d'artiglieria e genio.*)

TURAZZA (G.). — Lavori subacquei ad aria compressa (Costruzioni idrauliche). Padoue, A. Draghi. In-8°, 99 p. (3138)

VENTURI (L.). — Monografia del gabinetto dei materiali da costruzione ed elementi delle fabriche (R. scuola d'applicazione per gli ingegneri in Bologna). Bologne, soc. tip. già Compositori. In-8°, 11 p. (4537)

5° *Objets divers.*

CIPOLLETTI (C.). — Considerazioni sulla temperatura e distribuzione dell' acque e sul servizio industriale per forza motrice (Società italiana per condotti d' acqua : acquedotto di Milano). Milan, stab. tip. P. B. Bellini e C. In-8°, 30 p. (869)

FAVARO (A.). — La science romaine à l'époque d'Auguste : étude historique d'après Vitruve, par A. Terquem (Paris, Alcan) : [recensione]. Rome, tip. delle Scienze matematiche e fisiche. In-4°, 4. p. (Extr. du *Bulletino di bibliografia e di storia d. scienze matematiche e fisiche.*) (3991)

FERRERO (A.). — Rapport sur les triangulations (Association géodésique internationale). Florence, impr. G. Barbèra. In-4°, 123 p. 334)

FERROGLIO (G.). — Sunto delle lezioni di statistica. Anno scolastico 1886-87. Turin, tip. G. Bruno e C. In-8°, 180 p. (4551)

FIORINI (M.). — Le projezioni quantitative ed equivalenti della cartografia. Rome, Soc. geografica italiana. In-8°, 84 p. (Extr. du *Bollettino della soc. geograf. italiana.*) (2111)

GABAGLIO (A.). — Teoria generale della statistica. Seconda edizione totalmente rifatta. Milan, U. Hoepli. 2 vol. In-8°, XVI-457 p.; X-442 p. 18f,00. (4416)

MAGGIORE-PERNI (F.). — Importanza della statistica in ordine al suo sviluppo scientifico e civile. Palerme, tip. Virzì. In-16, 23 p. (4423)

PIZZETTI (P.). — Contribuzione allo studio geometrico della superficie terrestre : nota. Gênes, tip. Ciminago. In-8°, 15 p. (Extr. du *Giornale della soc. di letture e conversazioni scientifiche.*) (1624)

SALMOIRAGHI (A.). — Les tachéomètres-cleps, description et usage : guide pratique du géomètre moderne. Milan, chez l'auteur. In-8°, XV-143 p., avec 4 planches. (5067)

SAVORGNAN D'OSOPPO (M. A.). — Il gesso (solfato di calcio) in agricoltura. Milan, tip. degli Operai. In-8°, 19 p. (Extr. de l'*Italia agricola.*) (4118)

VERGNANO (A.). — Supposta influenza della luna sulla terra : conferenza tenuta nella sala del comizio agrario di Cesena il giorno 22 aprile 1888 (Comitato per le conferenze presso il comizio agrario). Cesena, tip. Italo Collini. In-16, 23 p. (5025)

VIPARELLI (M.). — Geometria analitica applicata alle arti. Libri I. Turin, tip. Camilla e Bertolero. In-4°, 82 p. av. 12 pl. 8f,00. (5026)

ANNALES
DES MINES

LES RÉGULATEURS
DANS LES DISTRIBUTIONS D'ÉLECTRICITÉ

Par M. Georges MARIÉ, ancien élève de l'École polytechnique,
ingénieur au chemin de fer de Lyon.

INTRODUCTION.

Il y a quelques années, nous avons publié dans les *Annales des mines* (livraison de novembre-décembre 1878) une étude théorique sur les régulateurs. Nous avons indiqué sommairement la méthode à suivre pour établir des régulateurs de vitesse fonctionnant dans de bonnes conditions. Puis, nous avons montré que la même méthode s'appliquait à l'établissement des régulateurs de pression, de lumière électrique, etc.

Mais cette étude ne donnait que la méthode générale; il était nécessaire de la compléter par une étude détaillée des appareils à employer dans tous les cas qui peuvent se présenter; c'est ce qui fait l'objet de notre deuxième mémoire (*Annales des mines*, livraison de septembre-octobre 1887). Mais, dans ce deuxième travail, nous n'avons

parlé que des régulateurs de vitesse des machines à vapeur et des régulateurs de pression. Il nous reste donc à décrire les différents régulateurs employés en électricité; c'est ce qui fait l'objet du travail qui va suivre et cela terminera la série de nos études sur les régulateurs.

Dans ces dernières années, on est arrivé à résoudre d'une façon absolument pratique la question de la distribution d'électricité dans les usines. Aux États-Unis, l'éclairage électrique s'est tellement développé, en quelques années, que cet éclairage, dans ce pays, représente aujourd'hui une intensité lumineuse à peu près égale à celle qui est fournie par toutes les usines à gaz de France réunies. Ce développement s'explique facilement, à cause du prix élevé des charbons à gaz et du bas prix des charbons à vapeur aux États-Unis. Nous ne voulons pas dire que l'éclairage électrique soit arrivé à être, en France, aussi économique que l'éclairage au gaz; cette question sort absolument du cadre de cette petite étude. Mais nous voulons montrer que la question de la distribution de l'électricité a été résolue au moyen d'appareils, sans doute plus compliqués, mais tout aussi pratiques que ceux qui sont employés dans les distributions de gaz. Cette distribution s'obtient au moyen d'appareils régulateurs qui rentrent, pour la plupart, dans le principe des régulateurs de vitesse, de pression, de température que nous avons déjà étudiés. Quelques-uns, au contraire, sont basés sur un principe nouveau, l'autorégulation, due à M. Marcel Deprez, dont nous dirons quelques mots.

D'une manière générale, nous allons passer en revue tous les appareils employés pour régler le courant dans la distribution de l'électricité, pour la régularisation de vitesse des moteurs électriques et pour les lampes à arc électrique.

Mais nous commencerons par expliquer les principes

encore peu vulgarisés sur lesquels reposent les distributions modernes d'électricité.

Pour bien faire comprendre toute l'importance de la précision qu'il faut apporter dans la régularisation de la différence de potentiel, par exemple, d'une distribution électrique, nous rappellerons le fait suivant.

Considérons une lampe à incandescence fonctionnant normalement et sans être surmenée sous une différence de potentiel de 100 volts, par exemple.

Si l'on élève jusqu'à 102 volts cette différence de potentiel, la lampe gagne environ 12 p. 100 en intensité lumineuse.

Il est bien évident que si l'on emploie un système de régularisation qui puisse garantir à 2 p. 100 près, en plus ou en moins la différence de potentiel, au lieu d'un autre système ne pouvant garantir que 4 p. 100, on pourra serrer de plus près le maximum et employer une différence de potentiel de 2 p. 100 plus élevée ; on gagne donc ainsi 12 p. 100 dans l'intensité lumineuse, par le seul fait d'une meilleure régularisation. Cet exemple montre que les électriciens ont intérêt à apporter dans leurs procédés de régularisation un précision qui était inconnue jusqu'à présent dans la mécanique industrielle.

Nous avons montré, dans notre précédent travail, comment les régulateurs de vitesse pouvaient être établis pour jouir de cette précision. Nous allons à présent examiner les régulateurs électriques.

Nous avons emprunté de nombreux renseignements aux revues d'électricité ; nous citerons en particulier :

Les communications à l'Académie des sciences de M. Marcel Deprez, sur l'auto-régulation. Puis les descriptions d'appareils et les études de MM. Gustave Richard, Wetzler, Géraldy, etc..., dans la *Lumière électrique*.

Les travaux de M. Hospitalier et de divers électriciens dans l'*Électricien*. Puis, quelques revues scientifiques

étrangères parmi lesquelles *The electrician and electrical engineer of New-York.*

Enfin, nous avons trouvé quelques renseignements dans les ouvrages bien connus de S. P. Thomson (traduction de E. Boistel), de MM. Cadiat et Dubost, de M. Picou; cependant les ouvrages ne contiennent que fort peu de renseignements sur les régulateurs de potentiel et d'intensité électriques.

Enfin, quelques constructeurs ont bien voulu nous donner des renseignements très intéressants et peu connus sur leurs appareils.

Nous avons cherché à grouper tous ces renseignements de manière à en faire une étude d'ensemble sur *les régulateurs dans les distributions d'électricité* (*).

Nous n'avons pas suivi l'ordre historique dans la description des appareils, car notre étude est trop courte pour que nous puissions les décrire tous. Nous avons choisi, pour les décrire, les appareils qui nous ont paru les plus propres à mettre en relief les principes que nous avons cherché à établir. Mais il ne faut pas considérer cette étude comme destinée à donner une classification des appareils au point de vue de leur mérite. Nous n'avons pas non plus cherché à établir quels sont les premiers inventeurs de tous ces systèmes; nous nous sommes contentés de décrire le principe sur lequel reposent les appareils en les représentant par des figures théoriques, et sans entrer dans des détails de construction qu'on ne peut comprendre qu'en maniant les appareils eux-mêmes.

(*) Dans tout ce qui va suivre, nous supposerons le lecteur au courant des principes élémentaires de l'électricité industrielle. Le lecteur qui n'aurait pas encore eu l'occasion de se mettre au courant de cette nouvelle science, trouvera une étude suffisamment complète, facile à lire et d'une clarté parfaite dans le petit ouvrage de M. Colson, capitaine du génie. (Paris, Gauthiers-Villars, 1888.)

I. — DES DISTRIBUTIONS D'ÉLECTRICITÉ.

Avantages du potentiel élevé dans les distributions d'électricité. — Dans les premières installations d'éclairage électrique qui ont été faites en grand, on remarqua que le prix des conducteurs en cuivre constituait une partie importante de la dépense totale; on fit alors des calculs qui montrèrent que, si l'on voulait substituer au gaz l'éclairage électrique dans une ville comme Paris, on arriverait à une dépense de conducteurs en cuivre absolument inadmissible.

On ne tarda pas à remarquer que le seul moyen de faire de grandes économies sur l'établissement de ces conducteurs était d'employer un potentiel élevé pour le transport de l'énergie électrique. Sans reproduire toutes les discussions qui ont eu lieu à ce sujet, nous allons faire comprendre quelle est l'importance de l'économie qu'on peut faire de cette manière.

Supposons qu'il s'agisse de transporter à une distance éloignée une énergie électrique W; soit E la différence de potentiel aux bornes de la dynamo et I l'intensité; on a $E \times I = W$.

Je suppose que nous désirions avoir un rendement m, égal à 90 p. 100 par exemple, pour fixer les idées.

L'énergie qui restera sera égale à $EI \times m$; celle qui sera perdue dans les conducteurs sera égale à $(1 - m) \times EI$. Soit R la résistance de ces conducteurs (on les suppose assez bien isolés pour qu'on puisse négliger les déperditions par le sol).

L'énergie perdue dans les conducteurs, qui est égale à $(I - m)EI$ est aussi égale à RI^2, d'après la loi connue; on a donc :

$$(1 - m)\,EI = RI^2,$$

d'où :

$$R = \frac{(1-m)E}{I} = \frac{(1-m)E^2}{EI} = \frac{(1-m)E^2}{W};$$

Donc R est proportionnel au carré de E; donc on peut réduire la section des conducteurs proportionnellement au carré de E.

Ainsi, avec E = 1.000 volts la dépense de cuivre sera 100 *fois moindre* qu'avec E = 100 volts.

Cette remarque est fondamentale pour toutes les questions de distribution d'électricité.

Il y a une autre considération qu'il ne faut pas oublier. Il y a une limite à partir de laquelle l'échauffement produit par le passage du courant ne peut plus être compensé par le refroidissement extérieur du conducteur ; il ne faut pas dépasser cette limite, qui a été fixée par la pratique entre 1 et 3 ampères par millimètre carré de section des conducteurs en cuivre, suivant ses conditions de refroidissement extérieur ; cette loi n'est pas absolue ; il faut plutôt se rapprocher de la limite de 1 ampère par millimètre carré de section pour les câbles de forte section, tandis qu'on peut aller jusqu'à 3 ampères pour les conducteurs de faible section.

D'autre part, les hautes tensions peuvent être la cause d'accidents pour les hommes qui touchent aux conducteurs.

Aussi ne peut-on pas profiter totalement, dans la pratique, de la diminution de section des conducteurs proportionnellement au carré de la différence de potentiel.

Distribution en série. — Dès l'origine, les électriciens ont compris l'avantage des hautes tensions ; c'est ce qui a donné lieu au système de distribution d'éclairage électrique en tension ou en série. Dans ce système (*fig.* 1, Pl. I), les lampes à arc sont placées dans le cir-

cuit principal qui part de la dynamo A pour y revenir. Ce système ne convient que pour les lampes à arc; encore faut-il qu'elles soient disposées d'une façon spéciale, comme nous le verrons plus loin, pour pouvoir être placées sur le même circuit. On voit de suite que ce système conduit à employer une tension très élevée. Si, par exemple, chaque lampe exige 50 volts de différence de potentiel pour fonctionner, et que le circuit contienne 20 lampes, cela nécessitera 1.000 volts et même au delà, en tenant compte des résistances des conducteurs. Dans ces conditions, on peut établir le conducteur à très bon marché, d'après ce que nous avons dit plus haut. La dynamo est réglée de manière à fournir *un courant d'intensité constante*, quel que soit le nombre de lampes allumées; la force électromotrice, au contraire, augmente en fonction du nombre de lampes allumées. Nous reviendrons plus loin sur les procédés de régularisation employés dans cette circonstance. Ce système a été employé dans de nombreuses installations par la compagnie américaine Brush, pour l'éclairage de grands espaces au moyen de régulateurs à arc. Il est très commode pour l'éclairage des chantiers de construction où il est nécessaire de déplacer souvent les foyers lumineux. Mais il se prête très mal à l'éclairage à incandescence et présente d'assez grands dangers pour les hommes, de sorte qu'il doit être rejeté pour la distribution de l'éclairage à domicile; tout au plus peut-il être admis pour l'éclairage des voies publiques.

Distribution en dérivation. — Aussitôt qu'on employa les lampes à incandescence, on s'aperçut que ces appareils devaient fonctionner sous une différence de potentiel rigoureusement constante; en effet, si elle augmente, la lampe se brûle; si elle diminue, même légèrement, l'intensité lumineuse disparaît presque complète-

ment. En pratique, les variations de cette différence de potentiel ne doivent pas dépasser 5 p. 100 au maximum pour assurer aux lampes une bonne marche et une durée suffisante; il faut tâcher de la réduire à 3 p. 100.

Dans ces conditions, presque tous les électriciens furent d'accord pour employer la distribution en dérivation, représentée par la *fig.* 2. Dans ce système, les bornes de la dynamo sont reliées à deux gros conducteurs isolés BC et DE; les lampes à incandescence *a*, *b*, *c*, *d*, sont branchées sur ces deux conducteurs, comme l'indique la figure. La dynamo A est réglée de manière à fournir une différence de potentiel constante à ses bornes, quelles que soient les variations du nombre de lampes allumées; l'intensité du courant varie en proportion de ce nombre. C'est donc l'inverse du cas précédent. On verra plus loin par quels appareils ce résultat peut être obtenu. Cette différence de potentiel est de 110 volts dans le système d'Edison; on voit donc, *a priori*, que ce système entraînera de grandes dépenses pour l'installation des conducteurs. Il y aurait avantage, naturellement, à employer des lampes marchant sous une différence de potentiel de plus de 110 volts; mais il faudrait employer des filaments plus longs qui présenteraient des difficultés de fabrication. Il est probable qu'on arrivera dans l'avenir à élever ce chiffre à 200 volts, tension qui n'offre encore aucun danger pour les consommateurs.

Mais, avant d'aller plus loin, nous allons insister sur la véritable difficulté des distributions en dérivation.

Il est clair que les conducteurs BC et DE n'auront pas une section infiniment grosse; leur résistance sera sensible, sous peine d'arriver à une dépense énorme de premier établissement. Il en résulte que la différence de potentiel fournie aux lampes va en diminuant à mesure qu'on s'éloigne de la dynamo. Il n'y aurait encore là que demi-

mal, car on pourrait régler, une fois pour toutes, toutes les lampes en conséquence, au moyen de résistances supplémentaires. Mais, ce qui est plus grave, c'est que cette différence de fonctionnement des lampes varie nécessairement avec le nombre de lampes allumées; il en résulte que *chaque lampe* sera alimentée sous une différence de potentiel *variable*, bien que la différence de potentiel aux bornes de la dynamo soit *constante*.

On pourrait remédier à ces inconvénients en donnant des dimensions suffisantes aux conducteurs BC et DE, malgré les dépenses élevées de premier établissement.

On verra plus loin comment Edison a résolu la question. Faisons remarquer, en passant, que la même difficulté existe dans l'éclairage au gaz. En effet, si la pression du gaz est constante, au sortir du gazomètre, la pression dans les becs de gaz varie suivant le nombre de becs allumés dans la ville; c'est dans ce but qu'on a imaginé les régulateurs de pression, *placés sur chaque bec*, dont nous avons parlé dans notre première étude sur les régulateurs.

Si l'on installe l'éclairage électrique dans une grande usine, il est préférable de placer deux conducteurs principaux BC, DE (*fig.* 3), sur lesquels on branche des conducteurs de réseau comme FG, HI et JK, LM qui correspondent à deux ateliers différents. (Les petits arcs de cercle que nous avons figurés en α et β indiquent que les fils qui paraissent se croiser sur la figure ne se touchent pas en réalité; au contraire les points pleins F, H, J, L indiquent qu'il y a réellement jonction des fils. Nous ferons souvent usage, par la suite, de ces notations.) Les lampes à incandescence *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h* sont branchées sur les conducteurs secondaires, comme l'indique la figure.

Dans ce cas, on réglera le courant pour avoir une différence de potentiel constante, non plus aux bornes

de la dynamo, mais bien en F et H; cela permet de faire une économie sensible sur les conducteurs BF et DH; en effet, en leur donnant une section un peu faible, on a bien l'inconvénient de perdre un peu d'énergie électrique, mais la différence de potentiel en F et H reste constante, ce qui est l'essentiel. Des fils très fins (qui coûtent très bon marché) relient les points F, H à un voltmètre V placé sous les yeux du mécanicien, pour le mettre à même de maintenir constante la différence de potentiel en F, H, et cela par des procédés que nous étudierons plus loin.

A partir des points F et H, les conducteurs doivent être assez forts pour que la variation des lampes allumées ne modifie pas sensiblement la différence de potentiel aux bornes de ces différentes lampes.

Au lieu de rendre la différence de potentiel constante en F et H, on peut la rendre constante en un point un peu plus éloigné des conducteurs principaux, en attachant les fils du voltmètre en F′ et H′, par exemple; les lampes du premier branchement perdront un peu en régularité, mais la régularité *moyenne* de toutes les lampes des deux branchements y gagnera évidemment.

Au lieu de lampes à incandescence, on peut mettre des lampes à arc. Mais les lampes à arc n'emploient que 50 à 70 volts environ au lieu de 100 à 110; on en met alors quelquefois deux en tension entre les conducteurs; on ajoute des résistances supplémentaires en les reliant simplement au moyen de fils de section calculée en conséquence. On a même constaté que cette résistance supplémentaire était nécessaire au bon fonctionnement des régulateurs à arc; nous reviendrons là-dessus quand nous parlerons des lampes à arc.

On donne 110 volts de différence de potentiel aux bornes de la dynamo, afin qu'avec une perte de potentiel de 10 p. 100 dans les conducteurs il en reste 100 aux bornes de chaque lampe. Chaque lampe absorbe $0^{amp},75$;

l'énergie électrique absorbée est donc égale à $\frac{E \times I}{g}$ ou $\frac{100 \times 0,75}{9,81}$, soit environ 1/10 de cheval *électrique;* chaque lampe fournit environ $1^{carc},7$ d'intensité lumineuse. En pratique, en tenant compte des pertes diverses, il faut compter huit lampes *par cheval mécanique.*

Distribution en dérivation avec réseau en forme de filet. — Nous allons à présent décrire le système de distribution qui a été dernièrement imaginé par Edison pour l'éclairage d'une grande ville. La grande ville est représentée par son contour (*fig.* 4). Nous supposerons que les rues soient perpendiculaires les unes aux autres, pour simplifier la figure, mais cela n'est nullement nécessaire en pratique.

Supposons que, dans toutes les rues, circule un réseau conducteur isolé ABCDEFGHIJKLMNOPQRST formant une sorte de filet avec jonction réelle des fils à tous les points de croisement.

Ce réseau en forme de filet est relié avec la borne *positive* d'une dynamo X qui est à courants continus. Supposons que, à côté de ce réseau, il y en ait un autre, également isolé, et formant un deuxième filet A'B'C'D'E'F'G'H'I'J'K'L'M'N'O'P'Q'R'S'T', ce dernier étant relié avec la borne *négative* de la dynamo X. Dans ces conditions, le courant ne peut pas passer puisque les deux filets sont isolés. Ces deux filets sont juxtaposés, quoique isolés électriquement, et placés côte à côte dans toutes les rues de la ville.

Si, dans une maison quelconque, on branche en $\alpha\beta$ deux conducteurs et qu'on place des lampes *a*, *b*, entre ces deux conducteurs, alors le courant passe. De même dans toutes les maisons. Tel est le principe du système; il est facile de voir que ses avantages sont considérables.

On peut placer les dynamos en dehors de la ville, là où les terrains sont bon marché; on peut avoir plusieurs usines autour de la ville; les conducteurs principaux venant de ces usines viendront se brancher sur chacun des deux réseaux en filet, et cela dans divers points de la ville, de manière à répandre le fluide électrique, non pas uniformément, mais en proportion de la consommation de lumière habituelle des divers quartiers.

Il va de soi que la différence de potentiel devra être réglée, non pas au départ des usines, mais dans le voisinage des points de jonction des conducteurs principaux avec les deux réseaux; on pourra donc faire une économie sensible sur les conducteurs principaux en consentant à une déperdition de 8 à 10 p. 100 d'énergie électrique dans leur parcours.

Mais il y a plus, ce système de réseau donne une économie sensible par rapport au système représenté par la *fig.* 3; en effet, l'électricité vient, non plus seulement par une voie, mais par une foule de voies différentes, en même temps, de sorte que si la consommation augmente notablement en un point, l'électricité afflue de toutes parts et empêche la différence de potentiel de varier sensiblement. Cela permet de faire une économie considérable sur les conducteurs des réseaux.

En outre, ce système offre cet avantage qu'on peut couper deux conducteurs contigus, par exemple MN et M'N' *sans produire l'extinction d'aucune lampe*, puisque en $\alpha\beta$, par exemple, l'électricité peut venir, dans chaque conducteur, soit par la droite, soit par la gauche. C'est une facilité très grande pour les réparations.

Distribution à trois fils. — Même avec tous ces perfectionnements, la distribution à 100 volts a toujours l'inconvénient de demander des frais considérables pour l'installation des conducteurs. Les électriciens ont alors

songé à transporter l'électricité *sous haute tension*, tout en continuant à l'employer à 100 volts chez les particuliers, pour les motifs que nous avons exposés. Nous allons examiner ces divers procédés.

Citons d'abord la distribution à trois fils qui a été inventée en même temps, dit-on, par Edison et par le savant électricien anglais Hopkinson; cette méthode consiste à employer deux gros fils AB, CD (*fig.* 5) et un fil fin EF dit *de compensation*. Il y a deux dynamos fournissant chacune 110 volts; elles sont placées en tension, de sorte qu'il y a deux courants *qui se compensent* dans le fil EF; les lampes *a*, *b*, *c*; *d*, *e*, *f*, sont placées dans les deux réseaux et en nombre aussi égal que possible des deux côtés. Si le nombre de lampes est rigoureusement égal des deux côtés, il est facile de voir que ce système permet théoriquement de faire 75 p. 100 d'économie sur le poids des conducteurs, en supposant celui du milieu infiniment mince; nous allons le montrer.

Il est bien évident que le fil de compensation, que nous supposons infiniment mince, remplace les deux gros fils de retour; donc, il y a déjà économie de moitié, par ce fait, sur le poids total des conducteurs.

Mais il y a plus; puisqu'il n'y a que la moitié de la longueur des gros conducteurs d'une distribution ordinaire, on peut leur donner une section moitié moindre et ils auront la même résistance totale que dans une distribution à deux fils. En d'autres termes, si l'on consent à la même déperdition d'énergie électrique dans les conducteurs on peut: 1° employer la moitié de la longueur des gros fils d'une distribution ordinaire; 2° leur donner une section moitié moindre; cela ne fait que le quart du poids des gros conducteurs d'une distribution ordinaire, soit 75 p. 100 d'économie.

En pratique, le fil de compensation, tout en étant mince, ne peut pas être infiniment mince, parce que le nombre

de lampes allumées n'est jamais exactement le même des deux côtés, de sorte que l'économie n'est que de 60 p. 100 environ; c'est déjà un très beau résultat.

Ce système à trois fils est adopté à présent dans plusieurs villes ayant adopté l'éclairage Edison.

Il a l'inconvénient d'exiger une répartition judicieuse des lampes dans les deux réseaux, de manière à en avoir à peu près le même nombre allumées à tout instant. Mais cette difficulté a déjà été tournée par l'emploi de certains commutateurs automatiques qui font passer des groupes de lampes d'un réseau à l'autre, lorsque la différence de potentiel est plus forte dans un réseau que dans l'autre.

Cette distribution à trois fils s'accommode parfaitement de la distribution avec conducteurs principaux et conducteurs de réseau, comme dans la *fig.* 6. Dans ce cas, la différence de potentiel en MN est constatée au moyen du voltmètre V, et la dynamo D est réglée en conséquence; de même pour la différence de potentiel en M'N'. On peut aussi, avec avantage, l'appliquer au système à filets représenté *fig.* 4. Mais alors il y a trois réseaux de filets, isolés entre eux. Cette dernière combinaison est excellente et donne une économie de conducteurs de plus de 80 p. 100 par rapport au système primitif de la *fig.* 3.

Distribution en série multiple. — Même avec tous ces perfectionnements, la dépense de conducteurs est encore trop élevée. Edison avait à lutter avec la distribution, très économique, par transformateurs, dont nous reparlerons plus loin; il imagina alors un nouveau système, toujours à courants continus, mais employant une tension de 330 volts et même au delà pour le transport de l'énergie électrique, tout en conservant 100 volts chez les particuliers.

Mais, avant d'aborder la nouvelle distribution d'Edison, nous allons exposer en deux mots le principe de la

distribution en série multiple à laquelle plusieurs électriciens ont songé. La *fig.* 7 montre le diagramme de cette distribution; le courant continu, à haute tension, est coupé en CD, C'D', C''D'', pour y intercaler des réseaux secondaires de distribution à 100 volts; c'est donc la solution du problème de l'envoi de l'électricité sous haut potentiel combiné avec son emploi sous faible potentiel. Bien entendu, on peut avoir autant de circuits de réseau qu'on veut, c'est-à-dire employer un potentiel aussi élevé qu'on veut. La dynamo A se compose d'une seule dynamo à haute tension, ou de plusieurs dynamos placées en série et à basse tension.

Pour que la différence de potentiel aux bornes de chaque lampe soit de 100 volts, il faut que le nombre de lampes allumées dans chaque groupe soit le même. Or, il est facile de placer le même nombre de lampes dans chaque circuit, mais les consommateurs ne les allument pas toutes en même temps. On est alors obligé de placer entre les points C et D, un rhéostat en dérivation R qui doit être manœuvré continuellement à la main, de manière à maintenir constante la différence de potentiel aux bornes des lampes *a*, *b*, *c*, quel que soit le nombre de lampes allumées dans les trois circuits de réseau. De même entre C'D' et C''D''. On doit donc installer un homme dans chacun de ces postes secondaires; cet homme peut être remplacé par un régulateur automatique comme ceux qui sont décrits plus loin. Mais si le nombre de lampes diminue, *simultanément* dans les trois circuits secondaires, on peut alors réduire le courant principal. Il faut alors que chaque poste secondaire soit relié, télégraphiquement, avec le poste principal en T, afin de permettre au mécanicien du poste principal de faire une économie de force motrice aussitôt que cela est possible.

Mais ce système a l'inconvénient d'absorber dans les

rhéomètres R, R′, R″ une partie sensible de l'énergie électrique toutes les fois que le nombre de lampes allumées varie sensiblement d'un quartier à l'autre.

Nous allons à présent décrire le nouveau système d'Edison; sans supprimer complètement l'inconvénient signalé, il l'atténue tout au moins sensiblement.

La *fig.* 8 montre le diagramme de cette distribution d'Edison à 330 volts avec distribution à domicile à 100 volts.

Le poste principal contient trois dynamos donnant 110 volts et placées en tension; ces dynamos contiennent des rhéostats R_1, R_2, R_3, placés sur la dérivation, qui excite les électro-aimants, de manière à régler à la main la différence de potentiel aux bornes de chaque dynamo. Le circuit est coupé en trois points où sont installés trois postes secondaires A, B, C, dirigés chacun par un employé. Ces postes peuvent être installés dans un petit local comme une boutique.

De chacun de ces postes partent une série de fils allant distribuer l'électricité en différents points des circuits secondaires pour répartir l'électricité également dans tout le quartier desservi par le poste secondaire. Trois voltmètres V_1, V_2, V_3 indiquent au mécanicien du poste principal la différence de potentiel aux bornes de chacun des postes secondaires et lui permettent de régler les rhéostats R_1 R_2 R_3 de manière à assurer la constance de la différence de potentiel aux bornes de chaque poste secondaire. Deux conducteurs D, E, de compensation, de faible section, jouent le même rôle que dans la distribution à trois fils ci-dessus décrite.

En outre, chaque poste secondaire est muni d'une série de voltmètres S, S′ mesurant la différence de potentiel aux points de jonction des fils avec la distribution secondaire proprement dite. A ces voltmètres correspondent autant de rhéostats T, T′ qui permettent de main-

tenir constante la différence de potentiel sur le lieu même de la consommation.

On voit que ce système permet de faire une économie sur la force motrice qui actionne *chaque* dynamo, aussitôt que le quartier qui lui correspond diminue sa consommation et cela sans attendre que les autres quartiers diminuent aussi la leur.

Avec ce système, si les lampes sont bien réparties d'après la consommation probable de chaque quartier, on peut arriver à ne perdre qu'une faible partie de l'énergie électrique dans les rhéostats.

Mais, Edison a encore poussé plus loin le même principe ; nous ne représenterons pas par des figures ces nouvelles dispositions, à cause de leur complication ; mais on en comprendra le principe aisément :

D'abord, il a appliqué le même principe à la distribution à trois fils précédemment décrite, pour faire sur les conducteurs *placés dans chaque rue* une économie de 60 p. 100 comme nous l'avons vu. La distribution est alors à 440 volts avec deux postes secondaires seulement et trois fils de compensation principaux. On peut employer un plus grand nombre de postes secondaires, ce qui permet l'emploi d'un potentiel plus élevé et une économie plus grande encore dans le poids des conducteurs principaux. On conçoit ainsi que, au lieu de disposer des circuits secondaires séparés, on puisse employer un double circuit secondaire en forme de filet, comme celui que nous avons décrit (*fig.* 4), et alimenté en série multiple, comme nous venons de le montrer ; les insuffisances momentanées de potentiel dans une partie du réseau seraient immédiatement compensées par un afflux d'électricité venant à la fois de tous les autres points de la ville. Nous ignorons si Edison a proposé ce dernier système qui combine tous les précédents.

Revenons en arrière et considérons le système en série

multiple, à 440 volts, avec distribution à trois fils dans toutes les rues, et comparons l'économie qu'il donne avec le système en dérivation ordinaire représenté par la *fig.* 3.

Sur les conducteurs secondaires des rues, on fait une économie de 60 p. 100, comme nous l'avons vu, et même davantage, à cause de la distribution à filets.

Sur les conducteurs principaux on fait une économie bien plus grande encore, puisque nous avons vu que la section du conducteur doit être en raison inverse du *carré* de la force électromotrice; les conducteurs principaux n'auront donc plus que $\left(\frac{100}{400}\right)^2 = \frac{1}{16}$ de leur section dans le système de la *fig.* 3.

C'est ce qui permet de placer les dynamos dans des usines situées en dehors de la ville, sans que cela entraîne des dépenses exagérées pour les conducteurs principaux. Les terrains sont alors bon marché pour l'installation des usines; le voisinage des chaudières, les trépidations des machines ne gênent plus personne; en un mot, la distribution de l'électricité dans les grandes villes est résolue, et cela avec des courants continus pouvant s'appliquer à l'éclairage à incandescence, à l'éclairage à arc et à la force motrice. Tous ces systèmes ont l'inconvénient de perdre de l'énergie électrique, dans des rhéostats, quand la consommation diminue. Mais cet inconvénient n'a pas d'autre résultat que de causer un léger surcroit de consommation de combustible; comme la dépense de combustible ne représente guère que 1/5 des dépenses totales, si on perd dans les réostats, par exemple 1/5 de l'énergie électrique, ce qui ne peut arriver qu'exceptionnellement, il n'en résultera qu'un surcroît de dépense de $\frac{1}{5 \times 5}$ ou 4 p. 100 pendant ce moment.

Distribution par transformateurs à cou-

rants alternatifs. — Nous venons de voir comment Edison est arrivé à la solution du problème de la distribution de l'électricité dans les grandes villes; résumons ainsi qu'il suit les éléments de ce problème :

1° Il faut distribuer l'électricité à domicile sous une tension parfaitement constante et très faible; le chiffre de 100 volts est le plus convenable; 2° il faut employer une grande tension pour le transport de l'énergie à distance, afin de ne pas avoir des dépenses exorbitantes pour l'installation des conducteurs; 3° il faut que la force motrice dépensée dans l'usine principale soit à peu près proportionnelle à la quantité d'électricité consommée chez les consommateurs et réellement payée par eux si l'on fait usage de compteurs; c'est afin de dépenser le moins de charbon possible.

Pendant qu'Edison résolvait ce problème, au moyen de son système de dynamos et avec des courants continus, d'autres électriciens cherchaient la solution au moyen de courants alternatifs. Ces courants conviennent, comme on sait, aussi bien que les courants continus, pour l'alimentation des lampes à incandescence, et un peu moins bien pour les lampes à arc; par contre, il est difficile de les employer pour faire marcher les moteurs électriques.

Quoiqu'il en soit, la principale application de l'électricité étant l'éclairage, le doute qu'on a élevé sur l'application des courants alternatifs aux moteurs électriques n'a pas empêché ce système de se répandre déjà beaucoup dans la pratique.

Les transformateurs sont des appareils presque exactement semblables aux bobines de Rhumkorff, que tout le monde connaît. L'appareil se compose d'un noyau composé d'un faisceau de fers doux entouré de deux séries de spires, en fil de cuivre isolé; la première série se compose de spires nombreuses en fil fin; la deuxième

se compose de spires peu nombreuses en gros fil. Lorsqu'on envoie un courant alternatif à haute tension dans le circuit à fil fin, il développe, par induction, un autre courant alternatif à basse tension dans le circuit à gros fil.

M. Jablochkoff réussit à employer des transformateurs pour l'éclairage électrique.

Puis, MM. Gaulard et Gibbs ont breveté et employé avec succès un système de transformateurs à noyau rectiligne. Ce système a été appliqué en grand à l'éclairage de la ville de Tours ; après quelques tâtonnements, MM. Gaulard et Gibbs en ont fait une installation des plus remarquables.

Nous allons décrire plus complètement le système de transformateurs de MM. Zypernowsky, Déri, Blathy, qui paraît réunir beaucoup d'avantages.

Dans ce système (*fig.* 9), la dynamo A est placée en dehors de la ville à éclairer ; elle fournit un courant alternatif à tension constante et très élevée, ayant 100 renversements par seconde ; ce courant est envoyé dans la ville au moyen de deux conducteurs principaux, parfaitement isolés et mis hors de la portée du public pour éviter les accidents.

Ces conducteurs principaux alimentent les transformateurs T_1, T_2, qui sont placés en dérivation, et qui, par suite, reçoivent un courant alternatif sous un potentiel constant de 1.873 volts. Chacun des transformateurs a deux bornes secondaires $B_1 C_1$, $B_2 C_2$, d'où partent les circuits secondaires qui n'ont qu'une faible tension (102 volts) et qui alimentent les appareils d'éclairage en dérivation.

La *fig.* 10 représente un de ces transformateurs. Le centre se compose d'une sorte de tore composé de fils de fer enroulés ou d'anneaux juxtaposés ; c'est une sorte de noyau magnétique circulaire sans pôles. Les fils primaires et secondaires sont enroulés dans le même sens au-

tour de ce noyau. Le fil primaire est fin et a de nombreuses spires; le fil secondaire est gros et a peu de spires. Dans une autre disposition, les fils primaires et secondaires sont à l'intérieur, et le faisceau magnétique en fils de fer est enroulé tout autour.

Ces transformateurs jouissent des propriétés suivantes :

La différence de potentiel moyenne aux bornes B_1 C_1 du courant secondaire est proportionnelle à la différence de potentiel moyenne aux bornes D_1 E_1 du courant primaire, et cela quelles que soient les variations de l'intensité du courant. Nous reviendrons là-dessus. La perte d'énergie électrique est très faible (3 à 5 p. 100). Il en résulte que si un transformateur reçoit de l'électricité sous une différence de potentiel constante, il donnera un courant secondaire sous une différence de potentiel également constante; le rapport fixe de ces deux tensions est *le coefficient de conversion* de l'appareil.

Si on fait varier le nombre de lampes allumées dans l'un des circuits secondaires, la différence de potentiel ne varie pas aux bornes des lampes et l'énergie absorbée par le transformateur varie en proportion du nombre de lampes allumées. Si l'on éteint complètement toutes les lampes d'un circuit, en laissant les autres en marche, le transformateur du circuit n'absorbe presque plus d'énergie électrique.

Il est important de remarquer que la dynamo A doit fournir une différence de potentiel constante, non pas à ses propres bornes, mais aux bornes des transformateurs. On verra plus loin par quels procédés d'auto-régulation la question a été résolue.

Ce système de distribution remplit donc toutes les conditions que nous avons définies pour la distribution dans une grande ville, au moins en ce qui concerne l'éclairage.

Il a sur les nouvelles distributions d'Edison un grand avantage: c'est que les transformateurs sont des appareils fixes et automatiques auxquels on ne touche jamais; on les met dans des boutiques où sont placés les employés chargés de la comptabilité des abonnements et ils ne nécessitent pas l'emploi du personnel technique qui n'est nécessaire que dans l'usine principale.

L'emploi des hautes tensions, avec courants alternatifs, peut paraître dangereux, mais si les conducteurs principaux et les transformateurs sont bien isolés, le danger n'existe qu'à l'usine principale; le personnel technique a les connaissances nécessaires pour ne pas s'y exposer. Ce système a déjà été employé à Pesth et plus récemment à Rome, où il donne d'excellents résultats.

A côté du système de Zypernowsky, nous placerons le système de distribution de l'ingénieur américain Westinghouse, bien connu pour ses freins à air comprimé. La *fig.* 1, Pl. II représente le diagramme de cette distribution.

Le courant est fourni par une dynamo à courants alternatifs A donnant une différence moyenne de potentiel de 1.000 volts; il est envoyé dans des conducteurs primaires qui sont placés à la manière des fils télégraphiques, sur des poteaux et qui circulent dans toute la ville. Sur chaque poteau est placé un transformateur qui réduit le potentiel à 1/20 de sa valeur en augmentant l'intensité dans la même proportion; le potentiel moyen est donc réduit à 50 volts; le courant secondaire circule dans deux fils fixés sur les mêmes poteaux et dessous les fils primaires. Les fils allant dans les diverses habitations sont branchés sur ces fils secondaires, comme l'indique la figure.

La station centrale peut n'être raccordée aux fils primaires que par une seule paire de conducteurs princi-

paux ; mais il est préférable d'envoyer l'électricité en deux points différents du circuit primaire et même en plusieurs pour mieux assurer la constance du potentiel de 1.000 volts.

Ce système ressemble absolument au précédent, comme principe, mais les transformateurs sont bien plus petits et beaucoup plus multipliés ; cela permet de faire arriver le circuit primaire *dans toutes les rues*, tandis que dans le système précédent, il va des usines périphériques à des postes de distribution.

Le système Westinghouse permet donc de faire une économie plus grande encore sur les conducteurs. Par contre, les transformateurs étant très nombreux doivent représenter une dépense assez forte.

Ces divers systèmes ont l'inconvénient de donner un rendement lumineux un peu faible pour les lampes à arc.

Distributions diverses. — Nous n'avons pas encore parlé de l'emploi des accumulateurs dans les distributions d'électricité ; c'est parce que ces appareils auxquels on a prêté dans le début un grand avenir, n'ont eu jusqu'à présent qu'un emploi assez limité. On a fait de nombreuses tentatives pour les employer dans les distributions d'électricité. On a cru trouver dans ces appareils la solution des transformateurs à courants continus. On comprend, en effet, qu'on puisse baser sur l'emploi des accumulateurs une distribution en série multiple. Dans ce système, plusieurs postes d'accumulateurs sont groupés en série, comme l'indique la *fig.* 7 et ils sont chargés de cette façon pendant la journée ; puis, pendant la soirée et la nuit, les accumulateurs de chaque poste sont groupés de façon à envoyer dans les circuits secondaires un courant sous potentiel réduit et constant.

Les accumulateurs présentent les deux avantages suivants :

1° Ils permettent un arrêt momentané des machines motrices.

2° Ils permettent d'employer des machines motrices plus faibles, puisqu'avec ces appareils l'usine peut marcher pendant le jour. Par contre ils ont les inconvénieuts suivants :

1° Ils sont très coûteux et ont besoin d'être renouvelés après quelques années d'emploi.

2° Ils perdent une fraction assez considérable de l'énergie électrique; cela se comprend aisément parce que la résistance intérieure des accumulateurs est loin d'être négligeable.

3° Il est très difficile d'éviter les fuites de liquide dans ces appareils; ces fuites déterminent des pertes sensibles d'électricité.

4° Enfin leur force électromotrice varie constamment, ce qui nécessite des moyens de réglage compliqués pour avoir un potentiel constant aux lampes.

Les accumulateurs sont le plus souvent réservés pour de très petites installations, dans lesquelles on n'a besoin qu'accidentellement de l'éclairage électrique et quand on ne dispose que d'un moteur de peu de puissance.

Cependant quelques électriciens, entre autres M. Crompton, ont beaucoup de confiance dans l'avenir des accumulateurs pour les motifs exposés ci-dessus.

Quant au système de distribution fondé sur le transport d'accumulateurs tout chargés à domicile, il ne peut être employé que dans des cas absolument exceptionnels, à cause des frais très élevés du camionnage.

Il y a enfin un dernier système de distribution qui est souvent à rejeter parce qu'il est trop coûteux. Il consiste à avoir des usines centrales où l'on produit de l'électricité à courants continus, sous potentiel constant de 1.000 volts, par exemple; elle est envoyée dans des postes secondaires contenant une machine dynamo réceptrice

à 1.000 volts et une dynamo génératrice à 100 volts, *montées sur le même arbre;* la dynamo génératrice distribue le courant continu à 100 volts dans le quartier voisin. Signalons encore, pour terminer les transformateurs à courant continus ou « robinets électriques » de M. Cabanellas.

Nous terminerons ici l'exposé sommaire des divers systèmes de distribution d'électricité. Cette rapide description suffit pour définir bien nettement les fonctions que doivent remplir les régulateurs que nous allons étudier à présent. Ce sont les suivantes :

Il est de toute nécessité de pouvoir maintenir constante la différence de potentiel aux bornes d'une dynamo, quelles que soient les variations de l'intensité du courant.

Il faut aussi pouvoir régler la différence de potentiel, non plus aux bornes de la dynamo, mais entre deux points des conducteurs situés à une certaine distance de la dynamo; c'est même le plus souvent de cette façon que le réglage doit se faire, ainsi que nous l'avons vu dans la description des distributions d'Edison.

D'autre part, il faut pouvoir maintenir constante l'intensité du courant fourni par une dynamo, lorsque la différence de potentiel aux bornes varie; cette condition à remplir se pose dans les distributions en série.

Nous verrons que ces conditions peuvent être réalisées au moyen d'appareils basés sur des principes très différents.

Nous étudierons également les moyens de maintenir constante la vitesse des moteurs électriques, quelles que soient les variations du travail qu'on leur demande.

Enfin, nous examinerons les types principaux des régulateurs dits « lampes à arc » qui sont destinés à maintenir la constance de l'écart des charbons entre lesquels jaillit la lumière électrique, malgré l'usure des charbons.

Tels sont les principaux régulateurs dont l'emploi s'impose dans les distributions d'électricité, et dont nous allons à présent donner la description.

II. — RÉGULATEURS DE POTENTIEL ET D'INTENSITÉ ÉLECTRIQUES.

Régularisation à la main des dynamos. — Nous allons d'abord dire quelques mots de la régularisation à la main, sans l'intervention d'aucun appareil régulateur; ce système est employé dans la plupart des distributions d'Edison.

Les machines dynamos d'Edison sont excitées en dérivation; comme on ne fait passer par les électro-aimants qu'une faible partie du courant principal, on est obligé de donner à ces électros une dimension bien plus grande que dans les machines excitées en série. C'est une cause de surcroît de dépense, mais, en revanche, ces machines ont des avantages nombreux, parmi lesquels nous citerons le suivant : La force électromotrice totale développée par la machine est sensiblement constante; de plus la résistance intérieure du circuit induit est faible, de sorte que la différence de potentiel aux bornes n'est pas très loin d'être constante, quand l'intensité varie. Cependant cette constance n'est pas suffisante pour les besoins de la pratique, en sorte qu'un réglage est nécessaire. Ce réglage s'obtient en introduisant une résistance variable dans le circuit dérivé qui excite les électro-aimants; nous ne donnerons pas la description des boîtes de résistances variables ou *rhéostats* dont on trouve la description dans tous les ouvrages spéciaux. Disons seulement que cette résistance auxiliaire n'absorbe qu'une très faible fraction de l'énergie électrique fournie par la dynamo, car elle n'agit que sur le circuit dérivé excita-

teur qui n'absorbe lui-même qu'une faible partie du courant principal. Le mécanicien peut donc faire varier à volonté la résistance du circuit excitateur, et, par suite, l'intensité du courant qui le traverse. Comme la force électromotrice du courant produit par la dynamo augmente en fonction de l'intensité du courant excitateur, il en résulte que le mécanicien peut faire varier à son gré la force électromotrice de la dynamo.

Mais, comment la réglera-t-il? Nous avons vu qu'il doit la régler de telle façon que la différence de potentiel soit constante et égale à 100 volts, non pas aux bornes de la dynamo, mais bien *à l'endroit où les conducteurs principaux se branchent sur les conducteurs du réseau auxquels sont reliées les lampes de la distribution*, et même, quelquefois, un peu plus loin, pour mieux régler la différence de potentiel *moyenne* de l'ensemble des lampes. Nous avons vu que le mécanicien a sous les yeux un instrument, nommé voltmètre, qui lui permet de suivre les variations de cette différence de potentiel à ce point qu'on peut considérer comme le centre de la consommation. Ce voltmètre est relié à ce point de jonction par deux fils très fins ne servant qu'à cet usage. Mais, pour rendre les indications du voltmètre plus saisissantes encore, Edison place à côté du mécanicien deux lampes à incandescence, l'une recouverte d'un verre rouge, et l'autre d'un verre vert. Un commutateur automatique spécial est disposé de telle façon que la lampe rouge s'allume quand le potentiel est trop fort au point de consommation, tandis que la lampe verte s'allume quand il est trop faible; aucune des lampes n'est allumée quand le potentiel, au point de consommation, reste compris entre les limites acceptables en pratique. Ce commutateur automatique est relié par deux fils au centre de la consommation dont nous parlons plus haut.

Ainsi le mécanicien ne peut laisser le potentiel varier

que par suite d'une véritable négligence. On a soin, du reste, dans les distributions, de placer des coupe-circuits en métal fusible qui fondent quand, par suite d'une cause quelconque, un fil reçoit un courant trop fort. Cela empêche dans bien des cas, la destruction des appareils et surtout les incendies. Ces coupe-circuits doivent être très multipliés.

Principes des appareils régulateurs. — Mais les électriciens ont cherché bientôt à substituer des régulateurs automatiques à cette régularisation à la main; ces régulateurs servent, soit à assurer la constance de la différence de potentiel, au lieu de consommation, soit à assurer la constance de l'intensité du courant total, suivant que la distribution est en dérivation ou en série.

Occupons-nous d'abord du principe de ces régulateurs, c'est-à-dire de l'appareil qui joue le rôle de l'appareil à force centrifuge dans les régulateurs de vitesse des machines à vapeur.

L'appareil se compose d'un cylindre en fer doux A (*fig.* 2) qui peut pénétrer plus ou moins dans une bobine (solénoïde) autour de laquelle est enroulé un fil de cuivre recouvert d'une enveloppe isolante. Le courant qui passe dans le fil attire le cylindre mobile et un ressort antagoniste R fait équilibre à cette attraction. Le point d'attache B du cylindre s'élève aussitôt que le courant diminue d'intensité dans le fil enroulé et il s'abaisse quand cette intensité augmente. Tel est le principe de tous les régulateurs électriques.

Lorsqu'on veut les utiliser pour régler la différence de potentiel en un point quelconque, on donne au fil enroulé sur cette bobine une section très faible et on la relie aux deux conducteurs entre lesquels il s'agit de maintenir une différence constante de potentiel; on a soin de donner au fil une section assez faible pour que la résistance de cette bobine puisse être considérée comme infiniment

grande par rapport à celle du circuit de la distribution. Dans ce cas, l'intensité du courant qui passe dans cette bobine est évidemment proportionnelle à la différence de potentiel qu'il s'agit de régler. C'est le principe de la construction des voltmètres.

Si maintenant on suppose que le point B est relié à l'organe qui permet de faire varier la force électromotrice de la dynamo, on conçoit que cet appareil constitue un véritable *régulateur de potentiel*. Cet organe est généralement un rhéostat placé sur le circuit dérivé excitateur des électro-aimants comme dans le réglage à la main dont nous avons parlé. Mais il est généralement assez dur à mettre en mouvement; or, cet effort à faire, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, aurait pour effet de modifier les conditions d'équilibre du cylindre mobile A (*fig.* 2), si le point B était relié directement à cet organe. On retrouve ici les difficultés qu'on a éprouvées lorsqu'on a cherché à relier le manchon des régulateurs à force centrifuge avec les organes de distribution des machines à vapeur. On a alors employé le même artifice que celui que nous avons désigné sous le nom de régulateurs à embrayages dans l'étude des régulateurs de vitesse. Le cylindre mobile A n'est plus alors qu'un organe d'embrayage; son point d'attache B a une course limitée entre deux points très rapprochés B_1 et B_2 correspondant à des valeurs très voisines i_1 et i_2 de l'intensité du courant passant dans la bobine. Lorsque B arrive en B_1, par suite de l'augmentation du potentiel au point considéré des conducteurs principaux, il se produit un débrayage d'un appareil moteur quelconque qui met en mouvement la clé du rhéostat de façon à augmenter la résistance du courant dérivé excitateur de la dynamo. Lorsque B arrive en B_2, l'effet inverse se produit. Quand B est entre B_1 et B_2, c'est que le potentiel a la valeur voulue et le rhéostat reste au repos.

Tel est le principe des régulateurs de potentiel dans les distributions. Quant à l'appareil moteur qui étant débrayé met en mouvement le rhéostat, il est tantôt demandé à un courant électrique, tantôt demandé à un cylindre à vapeur ou à un piston hydraulique; toutes ces dispositions judicieusement employées peuvent donner de bons résultats.

Mais, dans toutes ces dispositions, on devra se méfier des oscillations que nous avons étudiées par le calcul dans notre premier mémoire sur les régulateurs de vitesse et qui peuvent se reproduire ici dans certains cas. On devra surtout se méfier de cette particularité que le courant électrique n'a pas de volant dans les distributions électriques; il en résulte qu'une seule oscillation désordonnée du régulateur, due à son mauvais fonctionnement, donne instantanément une variation correspondante du potentiel et peut causer un vrai désastre dans la distribution; aussi vaut-il encore mieux se passer de régulateur que d'en employer un qui soit sujet aux oscillations.

Il va de soi que la machine à vapeur qui met en mouvement la dynamo doit être munie d'un excellent régulateur de vitesse; nous avons étudié longuement les conditions de l'installation de cet appareil pour l'éclairage électrique.

Si c'est l'intensité du courant qu'on doit régler, au lieu du potentiel, le principe de l'appareil est le même; mais il est placé en série dans le circuit principal à régler; en outre, le fil enroulé sur la bobine, au lieu d'être long et fin comme dans le cas précédent, est au contraire gros et court, de telle façon que sa résistance soit *négligeable* par rapport à celle du circuit total : c'est le principe de tous les ampèremètres.

Tel est le principe des régulateurs de potentiel ou d'intensité électriques; mais ils peuvent être disposés autre-

ment. Au lieu de faire agir le régulateur sur le rhéostat placé sur le circuit dérivé excitateur de la dynamo, on peut le relier directement à la valve ou à la distribution de la machine à vapeur; on sait, en effet, que la force électromotrice d'une dynamo augmente avec sa vitesse de rotation; dans ces conditions, on supprime, bien entendu, le régulateur de vitesse de la machine à vapeur. Le régulateur de potentiel est alors chargé *de faire varier la vitesse de la dynamo de manière à maintenir constante la différence de potentiel quand l'intensité varie.* On peut aussi disposer de cette manière les régulateurs d'intensité.

Dans ce dernier cas, la valve doit être très douce. Or, il existe des valves et surtout des soupapes d'une grande douceur qui peuvent être manœuvrées par des appareils régulateurs d'une puissance très faible (voir dans notre précédente étude, la description des valves et des soupapes). On peut alors songer à relier directement le régulateur électrique à la valve, comme nous l'avons recommandé pour les machines à vapeur. Mais alors il faut pouvoir donner au point B (*fig.* 2) une course un peu plus grande que quand le régulateur électrique agit sur un embrayage. Il devient alors nécessaire d'étudier de plus près les variations de position du point B en fonction de l'intensité du courant dans la bobine, et c'est ce que nous allons faire à présent.

Étude de la variation de l'attraction des noyaux dans les solénoïdes. — Nous venons de voir qu'en disposant d'une façon quelconque un cylindre de fer doux ou *noyau* dans un solénoïde ou bobine, avec ressort antagoniste, on peut construire un régulateur à embrayages, à condition de n'employer qu'une très petite course du noyau pour produire l'embrayage dans un sens ou dans l'autre.

Nous avons vu, au contraire, que si l'on veut obtenir l'action directe du régulateur sur l'organe de réglage, système qui a des avantages dont nous reparlerons, il est nécessaire d'utiliser une course aussi grande que possible du noyau.

Mais si l'on utilise une grande course du noyau, il convient de remarquer que l'attraction du solénoïde sur le noyau varie en fonction de son point d'enfoncement, et cela suivant une loi qu'il faut connaître. Si on place un ressort antagoniste R au hasard, sans se préoccuper de cette loi de variation, on aura des résultats déplorables. Construisons une courbe représentant les valeurs qu'il faut donner à l'intensité du courant du solénoïde, en fonction de l'enfoncement du noyau (distance DE, *fig.* 2), pour obtenir l'équilibre; on a, pour un appareil déterminé, une courbe AB comme celle qu'indique la *fig.* 3. Si l'on prend sur l'axe des x les points C et D correspondant aux positions extrêmes du noyau dans sa course utilisée, les intensités de courant nécessaires pour obtenir l'équilibre, dans ces deux positions, sont CC′ et DD′. Menons C′D″ parallèle à l'axe des x. Pour que l'appareil puisse convenir comme régulateur, il faut que D′D″ soit très petit par rapport à la moyenne des ordonnées $\frac{CC' + DD'}{2}$.

Ce rapport correspond à ce que nous avons appelé *écart relatif de vitesse* des régulateurs de vitesse. En pratique, il ne doit pas dépasser 2 à 5 p. 100; sans cela, le régulateur n'aurait pas la sensibilité voulue pour le réglage des lampes à incandescence. Il faut donc que la courbe AB soit sensiblement parallèle à l'axe des x dans la région C′D′ qui correspond à la position utilisée du noyau. Nous appellerons régulateur électrique *astatique*, comme pour les régulateurs de vitesse, celui qui jouit de cette propriété.

On voit de suite qu'il y a deux moyens d'obtenir ce résultat :

1° On peut employer un noyau cylindrique ordinaire, étudier avec soin la loi de variation de l'attraction du noyau en fonction de son enfoncement. Puis, disposer le ressort antagoniste avec l'aide, au besoin, de contrepoids de compensation, de telle façon que l'action antagoniste varie suivant une loi inverse, de manière à établir une compensation. De cette façon la courbe AB peut devenir à peu près parallèle à l'axe des x; c'est-à-dire que le noyau sera en équilibre pour la même valeur de l'intensité du courant dans la bobine, et cela quel que soit son point d'enfoncement dans une limite assez étendue.

2° On peut employer un poids constant au lieu d'un ressort antagoniste, mais alors il faut changer la forme du noyau qui ne doit plus être un cylindre. Avec une succession de cylindres et de troncs de cône, on peut obtenir le résultat cherché; comme l'action du poids est constante, il faut alors que l'attraction ne varie pas quand l'enfoncement du noyau augmente.

Avant toute chose, il faut donc connaître la loi de variation de l'attraction d'un noyau en fonction de son enfoncement DE dans la bobine. Cette loi a été étudiée par divers électriciens, en particulier par MM. Saint-Loup et Reynier; elle est représentée par la courbe ABC de la *fig.* 4. Dans cette figure, les abscisses représentent, non pas les enfoncements du noyau, comme dans la *fig.* 3, mais la distance EC du bas du noyau au bouchon C. Revenons à la *fig.* 4. Or, on a remarqué que la partie BC de cette courbe est sensiblement une ligne droite; ce qui veut dire que, à partir du point B, l'attraction diminue proportionnellement au soulèvement du noyau. Il est donc facile de faire la compensation de cette variation en employant simplement un ressort antagoniste; sa force sera ce qu'elle doit être pour compenser l'attraction du noyau, et sa longueur sera telle que l'augmentation de

résistance du ressort, par centimètre de compression, soit précisément égale à l'augmentation de l'attraction du noyau, par centimètre d'enfoncement, et dans la région BC de la courbe, bien entendu.

Telle est l'élégante solution du régulateur à action directe imaginée par M. Reynier. Cet électricien a appliqué ce principe à la construction d'une lampe à arc, mais nous avons préféré le décrire ici, parce que ce principe s'applique à la construction des régulateurs de potentiel et d'intensité électriques.

Quant au deuxième système ci-dessus indiqué, il a été étudié par MM. Piette et Krisik, qui ont fait de nombreuses expériences pour déterminer la meilleure forme à donner aux noyaux pour obtenir ce résultat. Ils emploient des troncs de cône au lieu de cylindres pour les noyaux. Nous en reparlerons à propos des lampes à arc. Ce dernier système peut également s'appliquer à la construction des régulateurs de potentiel et d'intensité à action directe.

Résumé des règles servant à l'établissement des régulateurs électriques. — En résumé, nous savons construire un régulateur électrique aussi bien qu'un régulateur à force centrifuge et nous pouvons même rendre la courbe AB (*fig.* 3) parallèle à l'axe des x; dans ce dernier cas, le régulateur est assimilable aux régulateurs astatiques ou isochrones de vitesse. Mais on doit s'attendre à rencontrer dans ces régulateurs électriques extra-sensibles les mêmes inconvénients que dans ces derniers; il faut donc se méfier des oscillations de ces appareils. La question de ces oscillations doit être examinée dans chaque cas particulier, mais il faut remarquer, dès à présent, que nous disposons de deux moyens pour empêcher ces oscillations, comme pour les régulateurs de vitesse.

D'abord on peut disposer le ressort antagoniste de façon à ne pas faire *complètement* la compensation. De cette façon, la courbe C'D' (*fig.* 3) ne sera plus tout à fait parallèle à l'axe des x, mais elle s'en rapprochera beaucoup. L'appareil aura donc une certaine *stabilité* analogue à celle que nous avons conseillée pour les régulateurs de vitesse. Nous pouvons même pousser l'analogie plus loin. Il est bon de pouvoir régler à la main la stabilité, suivant les besoins de la pratique, comme nous l'avons conseillé pour les régulateurs de vitesse; or, rien n'est plus facile que d'obtenir ce résultat par un contrepoids de Foucault analogue à celui des régulateurs de vitesse. Mais on peut aussi l'obtenir plus simplement en essayant successivement plusieurs ressorts à boudin de même force, et de longueurs différentes. On choisit alors le ressort qui convient le mieux dans la pratique.

Rien n'est si facile que de régler exactement l'intensité du courant pour lequel le régulateur doit être en équilibre, en vissant plus ou moins le bouchon C (*fig.* 2), qui règle la compression du ressort R.

Il y a un deuxième procédé qui sert à ralentir les oscillations, plutôt qu'à les empêcher totalement. C'est l'emploi du frein à huile dont nous avons parlé fréquemment dans les régulateurs de vitesse; on est, le plus souvent, obligé d'y avoir recours dans tous les régulateurs électriques à action directe; il offre cet avantage de donner une résistance proportionnelle au carré de la vitesse de déplacement de l'organe de réglage; il ne s'oppose donc pas aux déplacements nécessaires tout en arrêtant les oscillations brusques et désordonnées qui peuvent être dues aux causes les plus diverses.

Ainsi l'appareil très simple représenté par la *fig.* 2 remplit toutes les conditions suivantes :

1° Il peut servir de régulateur de potentiel en enroulant sur la bobine un fil très fin et très long relié en dé-

rivation sur les deux conducteurs, au point où l'on désire régler la différence de potentiel.

2° Il peut servir de régulateur d'intensité en enroulant sur la bobine un fil gros et court placé en tension dans le courant principal.

3° On peut régler à volonté sa stabilité, en mettant un ressort R de longueur convenable, et en plaçant le bouchon C en conséquence.

4° On peut régler à volonté la différence de potentiel à régler ou l'intensité (suivant le cas) en vissant plus ou moins le bouchon C.

5° Enfin, cet appareil peut servir à actionner l'organe de réglage, soit par action directe, soit au moyen d'un embrayage et d'une force motrice auxiliaire.

Tels sont les principes qu'il faut se rappeler dans l'établissement des régulateurs électriques; nous allons étudier à présent un certain nombre de ceux qui ont été proposés et mis en pratique.

D'une façon générale, nous ferons remarquer que tous les régulateurs, basés sur le principe des solénoïdes avec noyaux, s'appliquent aussi bien aux courants alternatifs qu'aux courants continus; en effet, quand le courant change de sens dans le solénoïde, l'aimantation change aussi instantanément dans l'armature, de sorte que l'attraction ne change pas de sens. Elle varie alors en réalité de son maximum à zéro, un grand nombre de fois par seconde avec les courants alternatifs, mais si les régulateurs ont une certaine stabilité, ils prendront une position moyenne et sans oscillation, comme si le courant était continu. Mais ils nécessitent un réglage spécial dans chaque cas particulier; ils ne donnent pas, en effet, d'eux-mêmes les mêmes résultats qu'avec les courants continus, car les effets de self-induction apportent des perturbations d'autant plus grandes que le nombre de renversements par seconde est plus considérable.

Régulateurs électriques agissant sur la valve ou la distribution de la machine à vapeur. — Nous allons étudier d'abord les régulateurs qui agissent directement sur la valve ou la distribution de la machine à vapeur, de manière à rendre constante la différence de potentiel, s'il s'agit d'une distribution en dérivation, ou l'intensité du courant, s'il s'agit d'une distribution en série. Avec ces appareils, la machine à vapeur n'a plus de régulateur de vitesse, puisqu'il s'agit précisément *de faire varier* la vitesse suivant les besoins de la consommation.

Ces régulateurs ont donné lieu à de nombreuses dispositions ; nous allons en décrire quelques-unes qui présentent une grande simplicité, tout en donnant de très bons résultats pratiques.

Le régulateur à action directe de Willans est représenté par la *fig.* 5. Il se compose d'une bobine A autour de laquelle est enroulé un fil fin et long, placé en dérivation sur les conducteurs principaux, s'il s'agit de régler la différence de potentiel. Au contraire, on enroulerait en A un fil gros et court placé en tension sur le circuit principal, s'il fallait régler l'intensité.

Dans cette bobine, se meut un noyau cylindrique creux B qui tend à pénétrer dans la bobine sous l'action du courant. Un ressort antagoniste C fait équilibre à l'attraction de la bobine. Un écrou D permet de régler à volonté la tension du ressort, et, par suite, la valeur du courant correspondant à l'équilibre du système.

Enfin, une tige E transmet directement le mouvement du noyau à une soupape cylindrique équilibrée F qui règle l'admission de la vapeur dans la machine qui met en mouvement la dynamo.

De plus, la capacité G est toujours remplie d'eau, de sorte que le noyau creux B ne peut se mouvoir dans la

bobine qu'avec lenteur; cette disposition rappelle les freins à huile des machines Corliss ; elle remplit le même but, c'est-à-dire qu'elle empêche les mouvements brusques du régulateur.

On voit que cet appareil, quoique très simple, remplit toutes les conditions énoncées ci-dessus. Le ressort antagoniste est calculé de façon à rendre le régulateur approximativement *astatique*, tout en lui laissant une certaine stabilité, comme nous l'avons dit.

Le régulateur à action directe de Richardson est du même genre ; la *fig.* 6 le représente. Cet appareil se compose d'une bobine A à fil fin et long ou à fil gros et court, suivant qu'on veut en faire un régulateur de potentiel ou d'intensité. Cette bobine exerce son action sur un noyau B relié directement au ressort antagoniste C. Le noyau B est aussi relié directement à la soupape équilibrée E, réglant l'introduction de la vapeur dans la machine à vapeur qui conduit la dynamo.

Le déplacement du régulateur est ralenti par un dispositif (non représenté sur la figure) afin d'éviter les oscillations brusques. Cette lenteur de fonctionnement est indispensable pour éviter les sauts brusques de l'appareil; mais il en résulte l'inconvénient suivant : si le courant est interrompu brusquement et accidentellement, la soupape ne se ferme pas instantanément. Pour remédier à ce défaut, le régulateur porte un électro-aimant F à gros fil en tension, muni d'un noyau qui, en marche normale, attire et maintient au contact son armature pesante G. Cette armature G est reliée à la soupape de manière à la fermer en tombant. Il en résulte que la soupape se ferme instantanément quand le courant est rompu accidentellement. La soupape est donc commandée séparément par le noyau B et l'armature G.

Il va de soi que le ressort C est calculé de façon à

compenser les variations de l'attraction du noyau B, comme nous l'avons expliqué. Mais on laisse au régulateur une certaine stabilité comme nous l'avons dit également.

Les régulateurs de Richardson donnent d'excellents résultats. Dans un essai exécuté en 1885 avec une dynamo d'Edison, on a obtenu les résultats suivants :

NOMBRE de lampes en dérivation	TENSION en volts	TOURS du moteur par minute
90	53	130
30	53	126
7	53	125
1	53	»

Ces résultats sont très remarquables et montrent que la différence de potentiel en tension a été maintenue rigoureusement constante. Il est curieux de remarquer qu'il suffit de diminuer bien peu la vitesse pour maintenir la tension constante, malgré la diminution considérable du nombre de lampes allumées. Mais il faut observer que le travail de la machine motrice ne diminue pas seulement en fonction du nombre de tours; en effet le travail *par tour* diminue considérablement à mesure que l'intensité diminue par suite de l'extinction des lampes.

Il ne faut pas s'étonner de cette faible variation de la vitesse; on verra plus loin que la machine Edison est presque auto-régulatrice de potentiel, parce qu'elle est excitée en dérivation et qu'elle a une faible résistance intérieure de l'induit. Si la résistance de l'induit était *tout à fait nulle*, on aurait même une vitesse rigoureusement constante dans cette expérience, et alors un simple régulateur de vitesse suffirait à assurer la constance de la différence de potentiel.

Nous ajouterons que, dans les mêmes expériences, on

a constaté que les variations de pression dans la chaudière ne modifient pas la différence de potentiel, comme on devait s'y attendre.

Le régulateur d'intensité de M. Richardson donne des résultats tout aussi satisfaisants (essais de M. Thomson en 1883).

NOMBRE de lampes en série	INTENSITÉ en ampères	TOURS du moteur par minute
17	10,2	146
11	10,1	107
5	10,0	70

On voit que l'intensité est maintenue constante, malgré une grande diminution du nombre de lampes :

Il est curieux de remarquer que, dans ce cas, la vitesse décroît bien plus rapidement avec le nombre de lampes que dans le cas précédent. Cela s'explique, aussi bien que la constance de la vitesse, dans le cas précédent ; on verra, en effet, plus loin que l'on peut obtenir la constance de l'intensité du courant en supprimant le régulateur de vitesse et en assurant simplement à la pression de la vapeur une valeur constante, à l'admission, au moyen d'un régulateur de pression ; dans ces conditions, la vitesse qui s'établit d'elle-même est proportionnelle à l'énergie électrique, et par suite, au nombre de lampes allumées. Il en résulte que les vitesses du tableau devraient être proportionnelles au nombre de lampes allumées, en supposant la pression de la chaudière constante, ce qui n'est pas loin de la vérité. La proportion n'est pas exacte, nécessairement, à cause des résistances passives de la machine à vapeur et des transmissions, ainsi que de la résistance électrique de la dynamo et de celle des conducteurs de la distribution. On n'a pas pu descendre au-dessous du nombre de cinq lampes ; en effet, la vitesse

devenait trop faible pour le bon fonctionnement de la dynamo et le régulateur oscillait ainsi que le courant dans l'intervalle d'une révolution.

Ainsi, ces régulateurs sont excellents; mais ils permettent une réduction dans le nombre de lampes bien plus grande dans les distributions en dérivation que dans les distributions en série.

Le régulateur à action indirecte de Westinghouse est basé sur un autre principe. Nous venons de décrire deux régulateurs qui conviennent parfaitement pour agir sur une soupape équilibrée. Mais si l'on veut faire agir le régulateur sur la distribution, afin de faire une légère économie de combustible, on ne peut plus les employer, parce que ces régulateurs sont trop faibles pour agir directement sur les distributions connues. On pourrait cependant, à la rigueur, les relier à une distribution du genre Corliss.

Pour tourner la difficulté, on a construit des régulateurs faisant fonction d'appareils d'embrayage; alors la force motrice nécessaire pour changer le degré d'admission de vapeur est demandée à un moteur étranger, sorte de servo-moteur, pouvant actionner les distributions les plus dures.

Parmi ces appareils, nous citerons celui de M. Westinghouse. Cet appareil est représenté (*fig.* 7). Il se compose d'abord d'une bobine A sur laquelle est enroulé un fil fin et long, placé en dérivation sur les conducteurs principaux. L'appareil sert donc à régler la différence de potentiel; on pourrait, comme toujours, en faire un régulateur d'intensité électrique en enroulant autour de la bobine un fil gros et court, en tension dans le circuit principal. La bobine attire le noyau cylindrique B. Le ressort antagoniste C fait équilibre à cette attraction; l'écrou D sert à régler la compression du ressort de manière à fixer, une fois pour toutes, la différence de po-

tentiel qu'on veut avoir. Le noyau B est relié par une tige rigide à une très petite soupape E qui permet à un petit filet de vapeur, venant de F, de pénétrer dans un cylindre et de pousser un piston G. Ce piston est maintenu par un ressort qui fait équilibre à l'action de la vapeur. La tige H de ce piston est reliée à la distribution variable de la machine à vapeur.

On voit que ce dispositif constitue une sorte de servomoteur à vapeur, pouvant développer une grande puissance, sous l'impulsion d'un régulateur très délicat. Le déplacement du noyau B étant très faible, il n'y a pas de précautions spéciales à employer pour rendre le régulateur astatique ; il faut même qu'il ait une certaine stabilité, comme toujours, afin de ne pas osciller d'une façon désordonnée.

Pour obtenir des mouvements du piston G plus lents et plus doux, M. Westinghouse a construit un autre appareil dans lequel il remplace la vapeur par un petit filet d'eau sous pression ; l'eau est comprimée par une toute petite pompe rotative qui est constamment en mouvement, et qui est munie d'un deuxième orifice pour l'échappement continu de l'eau.

Tel est le régulateur Westinghouse. Mais il faut à présent se demander si ce genre d'appareil peut donner des oscillations lentes et indéfinies, comme celles que nous avons étudiées dans notre premier mémoire sur les régulateurs de vitesse. Il est facile de voir que, dans le régulateur Westinghouse, ces oscillations peuvent être évitées s'il est parfaitement réglé.

En effet, la petite soupape E, après avoir été ouverte, se ferme progressivement, de sorte que le piston G, après avoir été mis en marche rapidement, diminue de vitesse progressivement et vient s'arrêter tout doucement à sa nouvelle position d'équilibre.

Dans les régulateurs de vitesse à embrayages méca-

niques, au contraire, l'organe de réglage, une fois embrayé, continue à se modifier *avec une vitesse de modification constante*, sans ralentir au moment où la machine revient à sa vitesse de régime ; c'est ce défaut qui fait que la vitesse se ralentit outre mesure et qui donne lieu aux oscillations que nous avons étudiées (*).

Lorsque le régulateur électrique a presque terminé son action, c'est-à-dire quand la différence de potentiel a presque repris la valeur convenable, la distribution ne se modifie plus qu'avec lenteur ; le volant de la machine à vapeur ne subit plus d'accélération ou de ralentissement sensible ; il n'y a donc pas de raison pour que la vitesse de la machine continue à changer à partir du moment où la différence de potentiel a repris sa valeur normale. Il en résulte que les oscillations seront évitées, contrairement à ce qui se passe dans les régulateurs de vitesse à embrayages mécaniques. Cela ne veut pas dire qu'il n'y aura jamais d'oscillations ; nous disons seulement que ces oscillations peuvent être évitées, surtout si l'on s'arrange pour que les déplacements du piston ne soient pas trop rapides.

Le régulateur de Westinghouse est donc un appareil très complet qui est susceptible des applications les plus variées.

Le régulateur à action indirecte de Willans se compose

(*) Voir pour plus de détails sur les oscillations des régulateurs de vitesses à embrayages, notre mémoire intitulé « Étude comparée des régulateurs de vitesse, etc. » (*Annales des mines*, nov.-déc., 1878.)

Pour les régulateurs de vitesse eux-mêmes, on pourrait éviter les oscillations en remplaçant les embrayages mécaniques par des servo-moteurs du genre de celui que nous venons de décrire, ou par tout autre servo-moteur, comme nous l'avons fait remarquer autrefois. M. Biétrix, de Saint-Étienne, a même récemment imaginé un nouveau système d'embrayage mécanique qui permet d'éviter les oscillations des régulateurs de vitesse.

d'une bobine A (*fig.* 8) qui attire un noyau mobile B. Un ressort antagoniste C fait équilibre à l'attraction de la bobine sur le noyau. Le noyau est relié par deux leviers à une très petite soupape D qui peut, en montant ou en descendant, admettre de l'eau sous pression des deux côtés du piston E. Ce piston E est relié directement à une soupape équilibrée F qui règle l'admission de vapeur dans la machine à vapeur donnant le mouvement à la dynamo.

Cet appareil est absolument du même genre que le régulateur Westinghouse; on peut le mettre à l'abri des oscillations, comme ce dernier, avec les précautions convenables.

Dans le régulateur Willans, la bobine A est constituée par plusieurs sections; on peut, en n'en employant qu'une partie, faire varier la différence de potentiel de régime qu'on veut obtenir, et cela dans des limites bien plus étendues que par la compression graduée d'un ressort. Cette facilité n'offre pas d'avantages dans les distributions d'électricité, mais seulement dans certains cas particuliers. Le régulateur n'est pas complètement astatique, pour le déplacement utilisé du noyau; on le règle pour lui donner une stabilité correspondant à une variation relative de 2 à 3 p. 100 en plus ou en moins de la force électromotrice de régime. Cette stabilité se règle de manière à éviter les oscillations, comme nous l'avons conseillé pour les régulateurs.

M. Willans construit aussi d'autres régulateurs appropriés à toutes les circonstances qui peuvent se présenter; leur description nous entraînerait trop loin.

Nous terminerons l'étude des régulateurs, agissant directement sur la machine à vapeur, en faisant les observations suivantes. Comme le réglage se fait en modifiant

la vitesse de la dynamo suivant les besoins, il ne peut pas se faire instantanément, le volant de la machine à vapeur et celui qui est constitué par la dynamo elle-même s'y opposent. Il en résulte que l'action du régulateur n'est pas instantanée; c'est un inconvénient pour le cas d'une diminution subite de la consommation électrique. Mais c'est aussi un avantage, car le volant empêche les sauts brusques du régulateur, qui peuvent faire autant de mal que la variation de consommation elle-même. Cependant il ne faut pas mettre un volant trop puissant à la machine à vapeur, dans ce cas. Pour les régulateurs de vitesse, au contraire, nous avons vu que le volant n'est jamais trop puissant.

Quand le régulateur est à action directe, la soupape à laquelle il est relié doit être équilibrée et d'une douceur parfaite. Mais on obtiendrait des résultats bien plus précis en employant la soupape *à stabilité variable* que nous avons proposée dans notre dernier mémoire sur les régulateurs de vitesse. Cette soupape est d'abord d'une douceur exceptionnelle, plus grande que celle des autres soupapes; de plus, elle jouit, comme on l'a vu, d'une propriété toute nouvelle, c'est d'offrir une stabilité qui va en augmentant à mesure qu'elle s'approche de sa fermeture; cette propriété est obtenue par une légère rupture de l'équilibre, dans le voisinage de la fermeture, afin de porter remède au défaut inhérent à toutes les valves ou soupapes; on sait, en effet, que, pour un même déplacement, les soupapes, comme les valves, donnent lieu à une variation de travail d'autant plus grand qu'elles sont plus voisines de leur fermeture (*).

Régulateurs électriques agissant sur le

(*) Voir, pour plus de détails, notre mémoire intitulé : « Les régulateurs de vitesse. » (*Annales des mines*, sept.-oct., 1887.)

courant d'excitation de la dynamo. — Nous allons maintenant examiner les régulateurs électriques agissant, non plus sur la machine à vapeur, mais sur la dynamo elle-même, de manière à rendre constante, soit la différence de potentiel, soit l'intensité du courant, suivant que la distribution est en dérivation ou en série.

Disons d'abord que, avec ces régulateurs, la machine à vapeur doit être munie d'un régulateur de vitesse. Nous ne reviendrons pas sur l'établissement du régulateur de vitesse dans ce cas ; la question a été longuement traitée dans notre précédent mémoire.

Le régulateur électrique, avons-nous dit, agit sur la dynamo. S'il s'agit d'une distribution sous potentiel constant, le moyen le plus simple est d'employer une dynamo excitée en dérivation et d'introduire dans cette dérivation des résistances variables dans le circuit excitateur. C'est le moyen que nous avons décrit comme étant employé par Edison pour régler ses dynamos ; mais, au lieu d'un réglage à la main, le régulateur agit lui-même sur l'appareil qui permet de faire varier la résistance, *ou rhéostat.*

S'il s'agit d'une distribution en série, on emploiera de préférence une machine excitée en série qui ne sera pas loin d'être autorégulatrice d'intensité ; le rhéostat sera alors placé sur le courant principal ; il n'absorbera que peu d'énergie électrique puisque la dynamo est d'elle-même presque autorégulatrice d'intensité. On peut encore faire agir le régulateur sur les balais de la dynamo, en changeant l'angle de leur calage. C'est sur ce principe que M. Maxim a fondé l'un des premiers régulateurs qui ait existé ; mais ce système a l'inconvénient de donner lieu à des étincelles, lorsque les balais n'ont plus la position la plus convenable. MM. Thomson et Houston ont fondé sur ce principe un nouveau système de réglage qui est employé sur une

grande échelle en Amérique. Ils sont arrivés à supprimer les étincelles par un procédé spécial.

Revenons au réglage par le rhéostat; cet appareil peut être d'un système quelconque, pourvu qu'il permette de faire varier la résistance par fractions très petites. Il y a des rhéostats de systèmes divers, on en trouvera la description dans les ouvrages spéciaux. Il faut rechercher ceux qui sont d'un fonctionnement très sûr; il est aussi nécessaire que la touche mobile ne donne jamais lieu à une interruption de courant, même quand elle est située au milieu des positions correspondant à deux résistances voisines.

La plupart des rhéostats connus ne peuvent être mis en mouvement qu'avec un effort, qui, sans être bien considérable, est cependant trop fort pour permettre l'action directe du régulateur. Il est très important, en effet, que l'effort à produire par l'organe de réglage, quand on emploie l'action directe, ne dépasse pas 1 à 2 p. 100 de l'effort d'attraction de la bobine, sous peine de fausser la marche du régulateur.

On est donc conduit tout naturellement à employer un régulateur à action indirecte, comme celui de Westinghouse (*fig.* 7) ou de Willans (*fig.* 8), ou d'autres du même genre.

Ces appareils conviendraient parfaitement pour agir sur un rhéostat placé dans le circuit excitateur de la dynamo, de façon à maintenir constante la différence de potentiel.

Il y a cependant quelques appareils à action directe; nous citerons, parmi les régulateurs de potentiel, basés sur ce principe, celui de Zypernowsky; cet appareil sert à régler la différence de potentiel du courant primaire fourni aux transformateurs, dans le cas où l'on préfère ne pas avoir recours à l'autorégulation, sur laquelle nous reviendrons plus loin. Dans cet appareil, le régulateur pro-

prement dit se compose d'un solénoïde A (*fig.* 9) à noyau plongeur B, avec enroulement en dérivation, comme toujours. Mais le rhéostat est très remarquable, en ce sens qu'il est d'une douceur telle qu'il permet l'action directe du régulateur. Il se compose d'une petite cuve pleine de mercure, placée sur le noyau mobile et qui en se soulevant fait plonger un nombre croissant de tiges métalliques fixes correspondant à autant de résistances différentes (les jonctions des fils ne sont pas représentées pour plus de simplicité). M. Gramme, croyons-nous, avait déjà employé un rhéostat du même genre pour un régulateur d'intensité.

Nous citerons également le régulateur d'intensité de Brush (*fig.* 1, Pl. III) où le rhéostat se compose d'une pile de charbons A qui a la propriété de donner une résistance variable en faisant varier sa compression. Le noyau B du solénoïde C agit sur cette pile de charbons par l'intermédiaire d'un simple levier; un frein à liquide D ralentit les mouvements, la vis E et le poids curseur P permettent de faire le réglage.

Le solénoïde C est à enroulement de gros fil, en tension, et il est placé en série dans le circuit principal, la dynamo étant excitée en série. Mais, autour de l'enroulement de gros fil, est placé un enroulement à fil fin, en dérivation, dont la faible action s'ajoute à celle du gros fil de manière à obtenir, par cette combinaison, un régulateur sensiblement astatique. On sait, en effet, que quand le courant principal croît, le courant dérivé décroît; on conçoit qu'on puisse se servir utilement de cette propriété pour obtenir la condition cherchée.

Nous ne décrirons pas d'autres appareils qui ont été proposés dans ce but. Nous rappellerons seulement qu'Edison en a construit un pour maintenir la constance de la différence de potentiel dans ses distributions.

Cet appareil est un régulateur à action indirecte; l'ap-

pareil moteur indirect se compose, non pas d'un piston à vapeur ou à eau comme dans les appareils décrits ci-dessus, mais de deux bobines munies de fer doux qui font basculer une sorte de fléau de balance dans un sens ou dans l'autre. Sur ce fléau est fixé une aiguille perpendiculaire portant, à son extrémité, un balai qui, par son déplacement, fait varier la résistance dans le circuit excitateur, au moyen d'un rhéostat spécial.

Nous n'insisterons pas plus longuement sur cet appareil, quoiqu'il soit bien établi, parce que, Edison lui-même paraît lui préférer le réglage à la main, dont nous avons parlé.

Régulateurs électriques basés sur l'emploi d'une dynamo régulatrice. — Nous allons maintenant décrire un système de régularisation qui a été employé par M. Marcel Deprez en 1881. Il est basé sur le principe suivant : la dynamo génératrice du courant alimente le circuit principal sur lequel les dynamos réceptrices où les lampes sont placées en dérivation. La dynamo est excitée par une excitatrice séparée. Puis une petite dynamo réceptrice spéciale, également placée en dérivation sur les conducteurs principaux, met en mouvement un frein d'absorption de travail de puissance constante. Cette petite dynamo est munie d'un régulateur de vitesse. Il est clair que sa vitesse s'accélèrera toutes les fois que le potentiel s'accroîtra au delà de sa valeur de régime, et diminuera quand il s'abaissera en dessous. Il en résulte que ce régulateur de vitesse devient en réalité un véritable régulateur de potentiel. Si on le fait agir sur un rhéostat, placé dans le circuit d'excitation de la dynamo, on aura constitué un régulateur de potentiel complet. Il a été proposé de nombreux appareils basés sur le même principe. Nous pensons qu'ils peuvent donner d'excellents résultats, mais ils sont incontestablement plus compliqués

que les régulateurs à solénoïdes déjà décrits. On peut encore employer un autre système, c'est de relier le régulateur de vitesse de la dynamo régulatrice à la valve de la machine à vapeur conduisant la dynamo génératrice. On aurait résolu ainsi le problème de régler le potentiel au moyen d'un régulateur purement mécanique où l'électricité n'intervient pas. Ces divers systèmes sont peu pratiques à cause de la difficulté qu'il y a de trouver un frein absorbant une quantité de travail rigoureusement constante.

Régulateurs électriques divers. — A côté des régulateurs que nous avons déjà étudiés, il y en a d'autres qui sont basés sur des principes différents.

D'abord, certains appareils font agir *simultanément* un solénoïde et un régulateur à force centrifuge sur l'organe d'admission de vapeur. Il n'y a aucun motif pour les adopter comme régulateurs de potentiel, puisque nous avons vu que la vitesse de la dynamo ne varie que très peu, lorsqu'on règle le potentiel en agissant sur la valve. Mais ils ont leur raison d'être pour les régulateurs d'intensité, qui sont exposés à réduire la vitesse de la dynamo à une valeur inadmissible, quand on réduit beaucoup le nombre de lampes allumées. Cependant, ce système ne s'impose nullement, et il y a d'autres solutions plus simples pour régler l'intensité.

Le régulateur de M. Maurice Lévy est basé sur un principe très original. Deux petites machines réceptrices électriques sont montées sur le même arbre, mais cependant disposées avec enroulements en sens contraire. L'une est une machine dynamo-électrique et l'autre une machine magnéto-électrique. Le courant électrique passe par *la bobine* de la machine magnéto et par *la bobine* et *l'inducteur* de la machine dynamo. Il en résulte que l'arbre commun des deux petites machines réceptrices tourne

dans un sens ou dans l'autre suivant que l'une des deux machines ou l'autre est prépondérante. L'arbre commun, en tournant, met en mouvement la distribution variable de la machine à vapeur et le problème est résolu.

Il existe un autre moyen simple pour obtenir une intensité constante du courant; il consiste à supprimer le régulateur de vitesse à la machine à vapeur et à placer un régulateur de pression sur le tuyau amenant la vapeur de la chaudière de la machine à vapeur. Ce moyen assure la constance de l'intensité du courant, quelles que soient les variations de la résistance extérieure, et, par suite, de la force électromotrice aux bornes.

Il est basé sur une propriété connue des génératrices et des réceptrices, c'est que le travail par tour est simplement fonction de l'intensité et réciproquement. Or, il est évident que le travail par tour est constant si la pression à l'admission est constante.

Ce système ingénieux a été employé par M. Pollard, ingénieur du génie maritime. (Pour le régulateur de pression, voir la note de notre précédent travail sur les régulateurs de vitesse.)

Ce procédé est à recommander, car nous avons vu que les régulateurs agissant sur la valve réduisent trop la vitesse de la dynamo et que les régulateurs agissant sur un rhéostat placé dans le circuit principal absorbent toujours une énergie électrique assez notable. Après l'autorégulation dont nous parlerons plus loin, c'est le procédé que nous croyons le plus pratique pour régler *l'intensité*.

Remarques sur l'emploi des régulateurs électriques. — Maintenant que nous avons étudié les divers régulateurs de potentiel et d'intensité électriques, il convient de se demander si leur emploi est aussi sûr que celui des régulateurs de vitesse dans les machines à vapeur. Nous allons montrer que non.

Dans une machine à vapeur parfaitement réglée, on peut faire varier le travail de l'atelier depuis un maximum jusqu'à zéro, *et cela brusquement*, sans que la vitesse s'écarte de plus de 1 à 2 p. 100 en plus ou en moins de sa vitesse normale. Nous avons posé toutes les règles à suivre pour y arriver.

Mais nous avons montré la nécessité d'avoir un volant d'autant plus fort que l'on voulait avoir une régularité plus grande.

Dans les régulateurs électriques, le volant de courant électrique est pour ainsi dire nul, et c'est là une des grandes difficultés des distributions d'électricité. Il en résulte que si l'on supprime brusquement une partie sensible des lampes ou des machines réceptrices, le courant est exagéré jusqu'à ce que le régulateur ait agi. Or, cette action ne durerait-elle qu'une seconde, c'est déjà trop si les lampes à incandescence reçoivent un courant exagéré pendant ce court espace de temps. Doit-on alors chercher à rendre l'action des régulateurs extrêmement rapide? Assurément non, car ils seront alors exposés à dépasser leur nouvelle position d'équilibre et à tomber dans des oscillations funestes.

On a bien proposé les accumulateurs comme volants; c'est une solution, mais elle est coûteuse; de plus, les accumulateurs ne donnent pas la même différence de potentiel que celle qui leur est nécessaire pour se charger; cette solution est donc imparfaite au point de vue de la régularité, à moins d'employer des commutateurs automatiques qui n'ont pas plus de rapidité d'action que les régulateurs. Le véritable volant d'électricité, pour les courants continus, serait le *condensateur;* mais il est impossible d'y avoir recours à cause des dimensions énormes qu'il faudrait lui donner.

Il en résulte que les régulateurs électriques doivent être employés de préférence dans les grandes distributions

d'électricité. Dans une grande ville, en effet, les lampes ont beau s'allumer ou s'éteindre à la même heure à peu près, il n'en est pas moins vrai que cela ne se fait pas au même instant, pendant la même minute. Il en résulte que le régulateur a tout le temps d'agir et il peut donner alors d'excellents résultats. On peut même, dans ce cas, l'assujettir à avoir des déplacements lents; c'est une bonne condition pour éviter les oscillations désordonnées. Pour plus de sûreté, on place à côté un rhéostat à la main sur lequel le mécanicien peut toujours agir en cas de besoin; il ne s'en sert que rarement, surtout en cas d'avarie du régulateur.

Mais si les régulateurs sont une bonne solution pour le cas des grandes distributions, nous n'avons encore décrit aucun système pour les distributions de peu d'importance et exposées à des variations importantes et brusques dans la consommation de l'énergie électrique.

Heureusement, la solution de cette importante question a été trouvée, il y a quelques années, par le savant électricien dont nous avons déjà parlé, M. Marcel Deprez. Cette solution, c'est l'autorégulation des machines dynamos, par un double enroulement de fils sur les inducteurs et sans le secours d'aucun appareil régulateur.

Cette invention de M. Deprez est une des plus importantes qui aient été faites en électricité, comme l'a fait remarquer M. le professeur Ayrton, et elle a été si vite généralisée que la plupart des dynamos construites pour éclairage particulier d'usines sont à présent basées sur ce système.

Nous allons dire quelques mots de ce système sous le titre d'autorégulation des machines dynamo-électriques.

III. — AUTORÉGULATION DES MACHINES DYNAMO-ÉLECTRIQUES.

Lois de l'induction dans les dynamos. — Nous supposerons connue la disposition des machines dynamos à courant continu, comme les machines Gramme ou Siemens, par exemple; mais, nous allons rappeler en quelques mots les lois de l'induction dans ces machines; en d'autres termes, nous allons rappeler ce qui se passe quand on fait varier les différents éléments du travail dans ces machines.

Commençons par examiner ce qui se passe dans les électro-aimants. On démontre par le calcul et par des expériences :

Que l'intensité d'un champ magnétique croît avec l'intensité du courant qui parcourt le fil enroulé autour de l'électro-aimant.

De plus, lorsqu'une machine dynamo est excitée par une petite dynamo indépendante à vitesse constante, son champ magnétique est constant. On peut avoir un champ magnétique variable en faisant varier la vitesse de l'excitatrice. On démontre encore par des expériences, la loi suivante pour les machines à excitation indépendante.

La force électromotrice totale du courant produit dans la dynamo est proportionnelle :

1° A l'intensité du champ magnétique;

2° A la vitesse de rotation de la dynamo.

Pour les dynamos excitées en série les mêmes lois s'appliquent; mais si on augmente la vitesse de rotation sans changer la résistance intérieure et extérieure, l'intensité du courant excitateur est, par elle-même, changée; si on double la vitesse, dans ces conditions, la force

électromotrice ne sera pas simplement doublée, comme dans une machine à aimants constants; elle sera augmentée dans une proportion qui dépend de la disposition de la machine et qu'on peut facilement trouver par expérience.

De l'autorégulation obtenue avec les dynamos à faible résistance intérieure. — Considérons d'abord une machine magnéto-électrique, où le champ magnétique est constitué par un aimant permanent; si la vitesse de la machine est constante, les lois de l'induction montrent *que la force électromotrice totale* E du courant est constante, quelles que soient les variations du circuit. Mais il ne faut pas confondre E avec la différence de potentiel aux bornes de la machine; on a, en effet, en appelant e cette différence de potentiel R_i la résistance intérieure de la machine et R_e la résistance en dehors des bornes, I l'intensité :

$$E = (R_i + R_e) I \quad \text{et} \quad e = R_e I;$$

d'où

$$\frac{e}{E} = \frac{R_e}{R_i + R_e}.$$

Il est clair que si R_i est négligeable par rapport à R_e, e est sensiblement égal à E; dans ce cas, si la machine est à aimant permanent, la différence de potentiel aux bornes sera constante.

Le même résultat sera évidemment obtenu dans une machine à très faible résistance intérieure, *et à excitation indépendante*, pourvu que la machine excitatrice ait une vitesse bien constante.

La machine dynamo d'Edison étant excitée en dérivation et ayant une bobine induite de faible résistance n'est pas loin d'être autorégulatrice de potentiel, sa vitesse étant maintenue constante; en effet, l'excitation en dérivation doit donner les mêmes résultats qu'une machine à excitation indépendante, car la dérivation étant prise

en deux points où la différence de potentiel est sensiblement constante, le courant qui la parcourt est sensiblement constant.

Cependant, un réglage est nécessaire, non seulement pour compenser la résistance intérieure de la dynamo Edison, mais aussi pour compenser la résistance des conducteurs jusqu'au lieu de consommation principale. De même pour la machine de Weston.

Il en est de même pour les machines qu'on veut régler pour *intensité constante*. On les excite en série et alors, si leur résistance intérieure est faible, elles sont sensiblement autorégulatrices d'intensité.

Dynamos compound pour différence de potentiel constante. — Nous venons de voir qu'une dynamo excitée en dérivation est autorégulatrice de potentiel, aux bornes, quand la résistance intérieure de son anneau induit *est négligeable* par rapport à la résistance extérieure totale. Mais il n'est pas pratique de construire des machines dans ces conditions; le travail qu'elles fourniraient serait trop faible, eu égard à leur prix et à leur volume. De plus, ce n'est pas aux bornes de la dynamo qu'on doit avoir une différence de potentiel constante; c'est au bout des conducteurs principaux (feeders), au point où ils sont soudés aux conducteurs de réseau, qu'il faut avoir une différence de potentiel constante.

Pour obtenir ce résultat, les électriciens ont cherché à combiner un système d'excitation en dérivation et d'excition en série au moyen de deux enroulements établis dans le même sens, autour des électro-aimants de la dynamo; ces machines dynamos ont été appelées compounds.

La solution de ce problème a été trouvée par M. Marcel Deprez, et il en a donné lui-même une théorie complète qui sert de base à l'établissement de toutes les

dynamos compound; il a donné la solution du double enroulement pour potentiel constant et pour intensité constante (*). Nous ne reproduirons pas ici ce remarquable travail, mais nous allons cependant expliquer comment on peut obtenir l'autorégulation par ce moyen.

Nous supposerons d'abord que la dynamo soit excitée par une petite machine dynamo indépendante et marchant à vitesse constante, c'est-à-dire fournissant une intensité constante. Je suppose que cette dynamo alimente une distribution au moyen de deux conducteurs principaux BF, DH (*fig.* 3, Pl. I), et je me propose de régler la différence de potentiel, non pas aux bornes de la dynamo, mais bien entre F et H. Soit R_i la résistance intérieure de la dynamo, y compris celle des conducteurs principaux, jusqu'en F et H. Soit R_e la résistance de la distribution à partir de F et H, et I l'intensité totale du courant fourni par la dynamo; soit encore D la différence de potentiel qu'on veut maintenir constante entre F et H, et E la force électromotrice totale.

On a évidemment

$$E = (R_i + R_e) I = R_i \times I + R_e \times I = R_i \times I + D.$$

Donc, la force électromotrice engendrée doit être égale à la différence de potentiel D plus le produit de l'intensité par la valeur R_i qui représente la résistance intérieure de la bobine et des conducteurs principaux.

Revenons à l'excitation de la dynamo; nous avons vu que la force électromotrice engendrée croissait avec l'intensité du courant excitateur, tant qu'on n'atteint pas la limite de saturation des aimants. Pour avoir $E = I \times R_i + D$, il faudra évidemment obtenir l'excitation par une combinaison de deux courants excitateurs, dont l'un aura une *intensité constante* et capable d'engendrer une force électromotrice D, et dont l'autre croî-

(*) *Académie des sciences*, séance du 16 mai 1881.

tra avec la valeur I du courant principal, pour engendrer la force électromotrice $I \times R$; la somme des deux donne la force électromotrice voulue.

Mais, au lieu d'obtenir ce résultat par une excitation séparée, on peut s'en rapprocher beaucoup en employant (*fig.* 2, Pl. III) :

1° Un courant excitateur obtenu par une dérivation branchée aux points A, B, où l'on veut rendre la différence de potentiel constante; ce courant a une intensité constante puisque la différence de potentiel à ces bornes est constante et que la résistance du circuit excitateur est constante;

2° Un courant excitateur pris, en série, sur le circuit principal et qui aura l'intensité I.

Tel est le principe du double enroulement. Nous ne donnerons pas les calculs qui permettent de fixer le nombre de tours de ces circuits excitateurs, leur résistance, etc. Tout a été fixé par M. Marcel Deprez dans son travail déjà signalé.

En outre, la même question a été traitée dans tous ses détails par le docteur Frœlich et par Sylvanus Thomson.

Mais les méthodes graphiques que M. Marcel Deprez a exposées à l'Académie des sciences, basées sur l'emploi des caractéristiques, permettent de résoudre la question d'une façon plus simple que par le calcul.

Ce que nous venons de dire s'applique au réglage du potentiel aux bornes de la dynamo; il est plus difficile de régler le potentiel à distance avec les machines compounds qu'avec le double enroulement avec excitation indépendante; cependant les constructeurs cherchent à le faire à présent.

La compagnie Gramme fournit actuellement des dynamos compound parfaitement réglées, qui assurent une différence de potentiel aux bornes remarquablement constante, pourvu que la machine à vapeur soit munie

d'un excellent régulateur de vitesse. On peut éteindre subitement le plus grand nombre des lampes sans qu'on puisse remarquer à l'œil une variation de l'intensité lumineuse de celles qui restent allumées.

Les machines compound, de Siemens, de Shuckert et Mordey de Gülcher, etc., donnent aussi d'excellents résultats. Ces machines compound ont pris un immense développement qui montre l'importance de la découverte. Nous avons dit qu'elles constituaient la meilleure solution, pour toutes les installations électriques isolées, comme les usines éclairées à l'électricité. Elles permettent la suppression brusque d'une fraction quelconque de l'énergie électrique, ce qui présente toujours des inconvénients avec les régulateurs électriques les mieux établis.

Edison préfère ne pas les employer pour les distributions dans les grandes villes, parce qu'il arrive à une régularisation encore plus parfaite avec ses procédés que nous avons décrits; mais, dans les grandes villes, nous avons vu que l'énergie électrique consommée ne varie que progressivement.

Il est essentiel de munir les machines à vapeur d'un excellent régulateur de vitesse, quand on emploie les dynamos compound. Les variations de vitesse donnent, en effet, de grandes variations de la différence de potentiel.

Dynamos compound pour intensité constante. — M. Marcel Deprez a résolu le même problème du double enroulement pour intensité constante. Sans reproduire sa théorie, nous allons reprendre l'exemple précédent. Nous supposons que toutes les lampes soient, cette fois, placées en série. Soit R_i la résistance intérieure de la dynamo et R_e la résistance extérieure du circuit; on a

$$E = I(R_i + R_e) = C^{te}(R_i + R_e) = A + B \times R_e$$

(A et B étant des constantes).

Ainsi la force électromotrice engendrée doit être égale à une constante A destinée à vaincre la résistance intérieure, plus une quantité proportionnelle à la résistance extérieure R_e. Mais cette résistance extérieure est égale à $\frac{D}{I}$, D étant la différence de potentiel aux bornes de la dynamo ; on a donc

$$E = A + B\frac{D}{I} = \alpha + \beta D$$

(α et β étant des constantes).

Donc, l'excitation pourra s'obtenir comme ci-dessus, par une combinaison de deux enroulements, l'un en série, l'autre en dérivation. Seulement les dimensions des enroulements ne sont pas les mêmes, cela va de soi.

Les machines à intensité constante, pour distribution en série, sont d'un usage moins fréquent que les machines à potentiel constant. Il y a cependant un assez grand nombre d'installations de ce genre en Amérique. Il y a bien des cas où ce système doit être préféré, par exemple, le cas d'installations économiques et pouvant être déplacées facilement comme dans les chantiers de construction. Mais, dans le cas de distribution en série, ce sont des lampes à arc et non des lampes à incandescence qu'on emploie, et on sait que la régularité n'a pas besoin d'être aussi grande pour les premières que pour les dernières. Le double enroulement ne s'impose donc pas, dans ce cas ; on peut encore employer un dispositif quelconque comme ceux que nous avons décrits ; on peut même se contenter d'assurer la constance de la pression à l'admission dans les cylindres de la machine à vapeur pour assurer d'une manière suffisante la constance de l'intensité, comme nous l'avons vu.

M. Brush, dit-on, a eu l'idée du double enroulement pour intensité constante avant M. Marcel Deprez, mais

c'est ce dernier qui a le premier posé les règles de l'autorégulation.

Autorégulation dans les distributions à transformateurs. — Nous avons déjà exposé le principe des distributions par transformateurs à courants alternatifs; il nous reste à voir comment on obtient la constance de la différence de potentiel aux bornes des lampes quand on fait varier le nombre de lampes allumées.

Revenons à la *fig.* 9, Pl. I; A représente la dynamo génératrice et T_1, T_2, les transformateurs placés en dérivation sur les conducteurs principaux. Nous avons dit que les conducteurs principaux étaient alimentés sous une tension moyenne de 1.873 volts et les conducteurs secondaires sous une tension moyenne de 102 volts dans le système de Zypernowsky, Déri et Blathy.

La qualité fondamentale des transformateurs, c'est qu'ils sont autorégulateurs de potentiel, et cela sans l'aide d'aucun régulateur, ni réglage à la main. Si on leur fournit un courant primaire avec une différence de potentiel constante aux bornes primaires, ils fourniront un courant secondaire ayant aussi une différence de potentiel constante aux bornes secondaires. Le rapport de ces différences de potentiel est un nombre constant, qui est indépendant du nombre de lampes allumées dans le circuit secondaire, et qui ne dépend que de la disposition intérieure du transformateur; il est égal au rapport du nombre de spires du courant primaire au nombre de spires du courant secondaire, dans chaque transformateur.

Ce fait a été montré expérimentalement par M. Zypernowsky; on peut en donner une démonstration mathématique.

Le problème se trouve donc notablement simplifié; il

suffit alors d'assurer la constance de la différence de potentiel dans les conducteurs principaux, non pas aux bornes de la dynamo A, mais au point où ces conducteurs arrivent aux premiers transformateurs.

Ce résultat peut être obtenu par un réglage à la main, ou bien au moyen du régulateur de potentiel de Zypernowsky dont nous avons parlé.

Mais M. Zypernowsky préfère généralement effectuer le réglage de cette différence de potentiel au moyen d'une combinaison analogue à celle des machines compound et agissant sur le courant d'excitation de la dynamo principale A.

Pour obtenir ce résultat, l'excitation des électro-aimants est produite par deux courants obtenus de la façon suivante :

A côté de la dynamo A est situé un transformateur M appelé *magnétiseur* (*fig.* 9, Pl. I); il est placé en dérivation sur les conducteurs principaux, comme ceux de la ligne. C'est lui qui produit la plus grande partie de l'excitation.

A côté se trouve un autre transformateur N appelé *compensateur*.

Ce dernier appareil a ses bornes primaires reliées en *tension* sur le circuit principal; ses bornes n'ont alors entre elles qu'une assez faible différence de potentiel; il n'est pas à noyau circulaire, mais à noyau rectiligne.

Ces deux transformateurs ont leurs bornes secondaires reliées et fournissent un courant alternatif secondaire dont les forces électromotrices sont combinées; ce courant total est redressé par un commutateur X qui en fait un courant continu; puis il est envoyé dans la dynamo A par les bornes $\gamma\delta$ où il sert à exciter les électro-aimants. La dynamo A qui n'est représentée que par un électro-aimant de forme théorique (*fig.* 9) est une grande machine à courants alternatifs.

On voit donc que l'excitation est obtenue par un cou-

rant continu dont la force électromotrice est de la forme $A + BI$, A et B étant des constantes et I étant l'intensité du courant de la ligne principale. On reconnaît un dispositif analogue à celui des machines compound à potentiel constant. Nous n'entrerons pas dans les détails de construction des appareils.

Ce système de régularisation donne d'excellents résultats et fait de la distribution par transformateur un système à la fois économique et d'une régularité parfaite.

En général, M. Zypernowsky emploie la dynamo autorégulatrice pour les petites installations et le régulateur automatique de potentiel pour les grandes installations, pour des motifs que nous rencontrerons plus loin.

Le système de transformateurs de M. Westinghouse ressemble au précédent, comme nous l'avons vu. M. Westinghouse, à Pittsbourg, emploie aussi l'autorégulation et l'a tellement perfectionnée qu'on peut éteindre 99 lampes à incandescence sur 100 sans que la lampe qui reste soit en danger; il est même arrivé à ne conserver qu'une seule lampe allumée sur 2.500 lampes, sans que la force électromotrice dépasse sa valeur de plus de 2 ou 3 p. 100. Ses transformateurs ne donnent qu'une perte d'énergie électrique insignifiante; il est en train d'établir une lampe à arc marchant avec la faible différence de potentiel de 50 volts qu'il a adoptée pour sa distribution à domicile.

IV. — RÉGULATEURS DE VITESSE DES MOTEURS ÉLECTRIQUES.

Régulateurs de vitesse à force centrifuge. — M. Marcel Deprez et d'autres électriciens construisirent en 1881 des régulateurs de vitesse de moteurs élec-

triques ; le premier modèle s'appliquait à de petits moteurs.

Depuis, on a muni certains moteurs électriques de véritables régulateurs à force centrifuge qui ouvrent ou ferment le courant suivant que la machine tend à ralentir ou à s'emporter. La solution est analogue à celle des régulateurs à valve des machines à vapeur, avec cette différence que les positions intermédiaires n'existent pas ; le courant est complètement ouvert ou fermé ; c'est une disposition qui ressemble exactement à celle qui est employée pour régler les moteurs à gaz. Dans ces conditions, les oscillations du régulateur sont la règle au lieu d'être le défaut à éviter, comme dans les régulateurs des machines à vapeur. Aussi est-il nécessaire de munir ces moteurs de volants ayant une force vive par cheval supérieure à ce qui est nécessaire pour les machines à vapeur. C'est parce qu'on a négligé cette précaution élémentaire que bien des moteurs existants sont mal réglés. Du reste, il est facile de munir ces moteurs d'un volant très puissant, à cause de leur rapidité de rotation.

Cherchons, comme nous l'avons fait pour les machines à vapeur, la relation qui doit exister entre l'écart relatif de vitesse du régulateur et la puissance du volant. Nous avons donné la formule empirique suivante pour les machines à vapeur à marche rapide :

$$\frac{1}{2} MV^2 = 13 \times \frac{K}{E} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} MV^2, \frac{1}{2} \text{ force vive du volant;} \\ K \text{ puissance en chevaux de la machine;} \\ E \text{ écart relatif de vitesse du régulateur.} \end{array} \right.$$

Nous adopterons, pour les moteurs électriques, un coefficient double, pour tenir compte de l'instabilité ci-dessus indiquée, c'est-à-dire :

$$\frac{1}{2} MV^2 = 26 \times \frac{K}{E}.$$

Maintenant, quelle valeur faudra-t-il donner à E; cela dépend de l'atelier qu'il s'agit de conduire? Nous adopterons, comme nous l'avons fait, pour les machines à vapeur :

0,20 à 0,10 pour les ateliers ne demandant que peu de régularité;
0,10 à 0,06 pour les ateliers demandant une grande régularité;
0,06 à 0,02 pour les ateliers demandant une très grande régularité;

E étant fixé, le volant se calcule par la formule ci-dessus.

Du reste, comme pour les régulateurs des machines à vapeur, nous recommanderons d'employer des régulateurs à écart relatif de vitesse variable et à vitesse variable. On doit pouvoir à volonté :

1° Faire varier l'écart relatif de vitesse sans changer la vitesse de régime.

2° Faire varier la vitesse de régime sans changer l'écart relatif de vitesse.

Nous ne rappellerons pas ici les dispositions de régulateurs qui permettent d'obtenir ce résultat; elles sont nombreuses comme nous l'avons montré. Nous recommanderons spécialement l'emploi d'un régulateur à barres croisées avec ressort antagoniste à pression variable, pour faire varier la vitesse, et à écartement variable des points d'attache des points de suspension des bielles pour faire varier l'écart relatif de vitesse.

Les freins à huile devront être évités, comme pour les régulateurs à valve.

Au lieu de faire agir le régulateur sur un interrupteur de courant, on a aussi essayé de le faire agir sur des résistances variables intercalées dans le fil dérivé excitateur des électro-aimants. Dans ce cas, le volant peut être plus faible; on peut alors employer celui des machines à vapeur à grande vitesse, donné par la formule :

$$\frac{1}{2} MV^2 = 13 \times \frac{K}{E}.$$

Du reste, le régulateur peut agir encore sur d'autres éléments; il resterait à trouver par l'expérience, quel est celui qui est le plus économique au point de vue de l'emploi de l'énergie électrique.

Ces différents systèmes supposent que l'électricité est fournie sous une forme quelconque; l'intensité et la force électromotrice aux bornes du moteur peuvent varier, pourvu qu'elles restent dans les limites du fonctionnement de ce moteur.

La *fig.* 3, Pl. III représente un régulateur à interrupteur de courant; c'est celui de Fleming Jenkin. Il se compose d'un régulateur à force centrifuge à ressort : les leviers oscillent autour des articulations A et B, de telle sorte que le manchon C du régulateur *s'abaisse* quand la vitesse augmente et que les poids s'écartent en vertu de la force centrifuge; en s'abaissant, le manchon entraîne dans son mouvement le levier DE qui vient alors en DE'.

Mais ce levier, en s'abaissant, rompt le contact E par lequel passe le courant. Il en résulte que le courant est interrompu chaque fois que le moteur a une tendance à s'emporter et il est rétabli aussitôt que la vitesse diminue. Pour éviter les étincelles de rupture qui oxydent les contacts, la rupture du courant se fait, d'abord au contact métallique E, puis à un deuxième contact F établi entre deux charbons et réglé par un ressort H en conséquence. Tel est le régulateur de Fleming Jenkin.

Nous citerons encore le régulateur à force centrifuge de M. W. Hockhousen, électricien de l'Excelsior Electric C°, qui agit, non plus en interrompant le courant, mais en réglant le champ magnétique. A cet effet, les bobines des électros sont divisées en sections dont les extrémités aboutissent à des touches différentes; l'extrémité d'un levier fixé au manchon du régulateur se déplace sur ces touches et introduit dans le courant l'exci-

tateur une résistance variable, de manière à rendre la vitesse constante. L'action du régulateur est très sensible; la régulation s'effectue, dit-on, à 2 p. 100 près en passant de la charge maxima à la marche à vide.

Enfin, M. Marcel Deprez a également installé un régulateur agissant sur des résistances dans les machines réceptrices de ses expériences de Creil.

Il y a encore un très grand nombre d'appareils de ce genre; nous n'insisterons pas sur ces appareils, puisque nous avons tout d'abord donné les règles pour les établir.

Cependant nous ferons remarquer que ces régulateurs sont surtout utiles pour les distributions à *intensité constante;* nous allons voir que pour les *distributions à potentiel constant*, on peut supprimer toute espèce de régulateur et obtenir une vitesse constante au moyen d'un double enroulement ressemblant un peu à celui des dynamos génératrices.

Autorégulation des moteurs électriques à courants continus. — Une fois que les règles du double enroulement des dynamos génératrices eurent été posées par M. Marcel Deprez, plusieurs électriciens cherchèrent à appliquer ce principe à la régularisation automatique de la vitesse des moteurs. Le problème a été résolu par MM. les professeurs Ayrton et Perry, en Angleterre, par M. Marcel Deprez, en France, et par M. Sprague, aux États-Unis.

Le double enroulement des moteurs est analogue à celui dont nous avons pour les dynamos; il est surtout applicable aux distributions sous potentiel constant.

La théorie est d'accord avec la pratique pour montrer que ces moteurs ont besoin d'une disposition spéciale pour la mise en marche. Avec ce dispositif simple, la régularité de la vitesse est parfaite, et cela quelles que

soient les variations du travail résistant, *même jusqu'à zéro*. Nous ne donnerons pas ici la théorie de l'autorégulation des moteurs ; elle a été très clairement expliquée par M. Marcel Deprez (Académie des sciences, séances du 27 avril et du 4 mai 1885).

M. Sprague a montré que le double enroulement, quoique applicable, dans certaines conditions, aux moteurs montés sur distribution à intensité constante, ne peut pas régler la vitesse lorsque le travail diminue au-dessous d'une certaine limite. C'est ce qui fait que, dans ce cas, on est obligé d'employer des régulateurs à force centrifuge, comme ceux que nous avons décrits ci-dessus.

Le moteur Sprague a un grand succès aux États-Unis; mais presque tous les constructeurs de dynamos, en France et ailleurs, construisent à présent des moteurs parfaitement réglés. Au reste, les règles une fois connues, la régularisation n'offre plus de difficultés.

Autorégulation des moteurs électriques à courants alternatifs. — Les moteurs électriques peuvent fonctionner avec des courants alternatifs; leur emploi est même très séduisant au premier abord parce que, une fois leur synchronisme établi avec la dynamo génératrice, leur vitesse reste exactement proportionnelle à cette vitesse.

Il suffit donc d'avoir un seul bon régulateur de vitesse à l'usine centrale pour assurer la constance du nombre de renversements de courants par seconde, et la vitesse de tous les moteurs sera, par cela même, réglée malgré les variations de leur charge.

Mais, on rencontre une grande difficulté pour la mise en marche des moteurs; il faut l'effectuer avec une force motrice étrangère, et ils ne se mettent en marche d'eux-mêmes que quand on est arrivé à assurer le syn-

chronisme des phases. C'est ce qui fait que l'emploi des moteurs ne s'est pas encore développé dans les distributions à courants alternatifs. Mais il est probable que cette difficulté sera vaincue un jour; alors, les distributions à transformateurs de Gaulard et Gibbs, de Zypernowsky et de Westinghouse pourront se prêter à toutes les applications.

L'emploi des moteurs dans les distributions offre de grands avantages, car il permet de distribuer, pendant le jour, une quantité sensible d'énergie électrique et de mieux utiliser le capital consacré à l'installation faite pour l'éclairage.

Dès à présent, on peut faire usage de moteurs non basés sur le principe du synchronisme. Mais ils ont besoin d'être réglés.

V. — RÉGULATEURS DE LUMIÈRE ÉLECTRIQUE OU LAMPES A ARC.

Lorsqu'on veut établir des lampes à incandescence dans une distribution, il n'y a aucune difficulté, car, les lampes sont construites pour la différence de potentiel de la distribution. Mais, pour les régulateurs ou lampes à arc, il en est tout autrement; nous allons montrer quels sont les principes sur lesquels reposent ces appareils.

Propriétés de l'arc voltaïque. — Les propriétés de l'arc voltaïque ont été étudiées par de nombreux électriciens, en particulier par MM. Peukert, Ayrton et Perry, Froelich, etc... Nous allons les résumer brièvement, car c'est sur ces propriétés que repose la construction des régulateurs à arc.

1° Lorsque le courant est continu, les charbons s'usent

inégalement ; le charbon positif s'use environ deux fois plus vite que le négatif ; il s'use en forme de cratère, tandis que le charbon négatif s'use en forme de pointe. Comme le cratère projette plus de lumière que la pointe, on met le charbon positif en haut, car la lumière doit être, en général, projetée de haut en bas.

2° La différence de potentiel évaluée aux charbons de la lampe à arc ne dépend pas de l'intensité du courant ; elle ne dépend que de la distance l entre les extrémités des charbons et de la grosseur des charbons.

Les trois formules suivantes, résultant des expériences des électriciens américains Cross et Shepard, donnent la valeur de la différence de potentiel aux charbons de la lampe à arc, pour trois grosseurs de charbons :

1° Charbons de 10 millimètres, $d = 39 + 2 \times l$.	Courants variant de 12 à 18 ampères.
2° Charbons de 12 millimètres, $d = 36 + 1{,}6 \times l$.	Courants variant de 12 à 24 ampères.
3° Charbons de 14 millimètres, $d = 34 + 2{,}8 \times l$.	Courants variant de 10 à 30 ampères.

Ainsi, la différence de potentiel ne dépend pas de l'intensité. Pour une même grosseur de charbon, elle ne dépend que de la distance l des extrémités des charbons. Il y a une très légère variation, en réalité, mais elle peut être négligée dans la pratique.

Ces formules se rapportent à des charbons ordinaires ; les coefficients numériques changent quand on fait varier la nature des charbons, mais les formules ont toujours la même forme.

Il est clair que la résistance totale de l'arc s'obtient en ohms, en divisant d par l'intensité I du courant employé. Mais cette résistance s'appelle *résistance apparente* pour un motif dont nous allons reparler plus loin ; on l'appelle généralement *résistance* tout simplement.

3° Enfin, il faut signaler un fait qui a une grande importance pratique. Lorsqu'on prend une lampe avec des charbons déterminés et fonctionnant avec une intensité donnée; si ensuite on écarte les charbons à la main, progressivement, on remarque que tant que l'écart est très faible, l'arc est *sifflant* et *instable* et qu'il devient *silencieux* et *stable* au delà d'une certaine valeur de l'écartement. Il va de soi qu'on n'emploie dans la pratique que les arcs *silencieux* et *stables*.

L'arc devient silencieux quand l'écartement dépasse la valeur de 2 millimètres environ; ce chiffre est cependant susceptible de varier un peu suivant les charbons.

Mais il importe de fixer son attention sur un fait tout particulier.

Considérons un arc ayant 5 millimètres de longueur, par exemple; la première formule donne :

$$d = 39 + 2 \times 5 = 49 \text{ volts.}$$

On observe bien en pratique une différence de potentiel de 49 volts, au voltmètre, dans une telle lampe. Mais il se produit ce fait bizarre que, si on met une telle lampe en circuit avec une source d'électricité sans résistance intérieure appréciable, et donnant 49 volts, la lampe ne s'allumera pas. Il faut qu'il y ait, dans le circuit, une résistance assez sensible; il faut alors que la force électromotrice soit sensiblement supérieure à 49 volts pour que la lampe fonctionne.

Cette question n'a pas encore été entièrement élucidée, malgré les travaux de Edlund, de von Lang, etc. Mais on n'en est pas moins obligé, dans la pratique, de se conformer à la nécessité fâcheuse d'introduire des résistances inertes dans les circuits des lampes à arc.

Dans certains cas ces résistances se composeront de bobines spéciales; mais, le plus souvent, on en profitera pour faire une économie sur les conducteurs.

Les propriétés de l'arc voltaïque étant décrites, nous allons passer à l'étude les régulateurs de lumière électrique ou « lampes à arc ».

Régulateurs monophotes à solénoïde en tension. — Dans le début, les installations ne comportaient qu'un seul foyer électrique; la principale application industrielle était les phares. La lampe à arc avait alors pour mission de rapprocher les charbons au fur et à mesure de leur combustion, de manière à maintenir leur écartement constant.

Les premiers régulateurs sont dus à Foucault, d'abord, puis à Dubosq, Gaiffe, Serrin, Jaspar, Archereau, etc.

La *fig.* 4, Pl. III, représente la lampe Reynier; c'est un véritable régulateur d'intensité se composant d'un solénoïde avec enroulement d'un gros fil par lequel passe le courant total; son noyau est fixé au charbon inférieur et le charbon supérieur est fixe. Les jonctions de fils ne sont pas représentées pour simplifier la figure. Le régulateur est établi de manière à être presque astatique, tout en lui laissant une légère stabilité, comme nous l'avons longuement expliqué pour les régulateurs d'intensité (V. page 32 et suivantes). Il est donc établi pour remplir la condition suivante : il fait varier l'écartement des charbons, et par suite, la résistance de l'arc, de manière à maintenir constante l'intensité du courant. Si donc la source électrique fournit une force électromotrice constante, comme les piles, la différence de potentiel aux bornes de la lampe sera aussi constante, puisque l'intensité et toutes les résistances autres que celles de l'arc ne varient pas; il en résulte que la distance des charbons sera également constante. Ainsi, dans ce cas, le régulateur d'intensité assure à la fois la constance de *l'intensité*, *de la différence de potentiel aux bornes*, *de l'écart des charbons*, *et enfin du travail électrique*; c'est complet.

Les régulateurs de Jaspar sont aussi fondés sur l'action directe d'un régulateur d'intensité sur l'un des charbons; seulement le ressort est remplacé par un contrepoids disposé de façon à rendre le régulateur sensiblement astatique, comme nous l'avons dit.

A côté des régulateurs à action directe, nous citerons les régulateurs à action indirecte. Dans ces appareils, ce réglage se fait toujours au moyen d'un solénoïde ou d'une bobine en tension dans le courant principal, mais par l'intermédiaire d'un embrayage.

Ce système a l'avantage d'éviter la recherche des conditions d'astaticité dont nous avons parlé, car on n'a alors besoin que d'une très faible force motrice et on peut n'employer qu'une faible portion de la course de l'armature de la bobine. Or, on sait que l'astaticité est toujours suffisante en employant une course suffisamment petite. Dans ces appareils, le rapprochement des charbons se fait au moyen d'un mouvement d'horlogerie qui est embrayé aussitôt que l'intensité a la valeur voulue, et qui est débrayé quand l'intensité décroît, par suite de l'usure des charbons.

Ces régulateurs à embrayage ne peuvent pas donner lieu à des oscillations, comme pour les régulateurs de vitesse, puisque le mouvement ne peut se faire que dans un sens. Cependant, l'appareil doit être muni d'un dispositif spécial qui écarte un peu les charbons, pour *allumer la lampe* quand on y lance le courant.

La lampe Serrin, basée sur ce principe, a joui longtemps d'une réputation méritée; elle était très employée pour les phares électriques.

Actuellement les lampes uniques sont assez rares, mais il y a des systèmes de distribution sous potentiel constant, qui permettent de placer les lampes à arc en dérivation.

Il y a différentes lampes modernes pour cet usage.

On a cherché à les rendre moins coûteuses en remplaçant le mouvement d'horlogerie par des appareils plus simples.

La lampe Cance est un régulateur monophote à bobine en tension; elle est basée sur le principe suivant (*fig.* 5) :

Le porte-charbon supérieur A est relié au moyen de deux tiges à un sommier BB′ formant écrou sur la vis C; cette vis a un pas très allongé, et elle est assujettie à ses extrémités de façon à pouvoir tourner sans pouvoir se déplacer verticalement. Le pas étant très allongé, l'écrou B descend, en faisant tourner la vis, sous l'action de son poids et du poids du porte-charbon. Le sommier B est relié par des poulies mouflées aux tiges DD′ portant le charbon inférieur, et de telle façon que le charbon inférieur ait un mouvement d'ascension deux fois plus lent que le mouvement de descente du charbon supérieur. De cette façon, le point lumineux reste fixe, ce qui permet d'employer un globe de petite dimension. Ainsi, en résumé, les charbons se rapprochent naturellement, sous l'action de la pesanteur, en faisant tourner la vis C.

Mais ce mouvement de rapprochement est réglé par un frein que nous allons décrire et qui sert en même temps à l'allumage de la lampe.

Les charbons sont en contact avant le passage du courant. Lorsque le courant passe, les noyaux E, E′ sont attirés par les solénoïdes F, F′, dont les fils sont en tension dans le courant principal; les tiges G et G′ qui forment le prolongement des noyaux, se soulèvent et montent le disque HH′; ce disque vient s'appuyer sur l'écrou II′ suivant le plan de contact $\alpha\beta$, $\alpha'\beta'$; cet écrou est soulevé; comme il ne peut tourner, à cause de son contact avec le disque HH′, il fait tourner la vis C; ce mouvement de rotation fait en même temps monter l'écrou BB′ et l'allumage de la lampe se produit. La vis est alors maintenue immobile jusqu'à ce que les charbons

soient assez consumés pour que l'intensité du courant diminue au delà de la limite fixée. Alors les noyaux EE', rappelés par les ressorts antagonistes RR', redescendent ainsi que les tiges de prolongement GG' et le disque HH'; le disque quitte l'écrou II' en $\alpha\beta$, $\alpha'\beta'$ et alors l'écrou retombe en tournant et vient s'appuyer sur le support K qui fait corps avec la vis elle-même; alors rien n'empêche plus la vis de tourner; l'écrou B descend alors et les charbons se rapprochent jusqu'à ce que le frein à friction agisse de nouveau; cela se produit quand les charbons sont assez rapprochés pour que l'intensité dépasse la limite fixée; alors les noyaux remontent, soulèvent le disque HH' qui cale l'écrou I comme précédemment, et ainsi de suite.

En résumé, l'appareil règle l'écart des charbons de telle façon que l'intensité du courant soit constante. Les ressorts antogonistes des noyaux peuvent se régler de façon à régler une fois pour toutes l'écart des charbons.

La figure ne représente pas les fils pour plus de simplicité; on se rappellera seulement que les solénoïdes et l'arc sont en tension dans le courant principal.

Ces lampes sont employées pour des distributions en dérivation, sous potentiel constant. Elles ont une fixité très remarquable et une marche des plus régulières.

Il y a encore une foule d'appareils analogues; presque tous les constructeurs électriciens sont à même, à présent, de faire de bons régulateurs à bobines en tension.

Ces régulateurs sont monophotes, c'est-à-dire qu'il ne faut pas qu'il y en ait plus d'un *en tension*. Nous allons montrer pourquoi.

Supposons deux régulateurs en tension dans un circuit fournissant une force électromotrice constante; supposons-les bien réglés. Puis rapprochons à la main les charbons de l'un des régulateurs en éloignant en même temps les charbons de l'autre. Supposons que ces deux

mouvements aient été faits de telle façon que la somme des résistances des deux arcs soit la même que quand les deux lampes étaient bien réglées. Il est évident que l'intensité n'a pas varié, puisque la résistance totale du circuit n'a pas varié, et que la force électromotrice est constante. Donc, les régulateurs ne bougeront pas puisqu'ils ne règlent que l'intensité. Cependant, il est clair que les régulateurs sont mal réglés; donc, il y a une foule de positions vicieuses des charbons qui, par leurs combinaisons deux à deux, peuvent laisser les régulateurs au repos et cela avec un réglage détestable.

Donc ces régulateurs ne valent plus rien quand on essaie d'en mettre plus d'un en tension. Nous allons voir comment on s'y prend dans ce cas.

Régulateurs polyphotes à solénoïde en dérivation. — Aussitôt que le besoin se fit sentir d'éclairer de grands espaces avec la lumière électrique, on chercha à alimenter un certain nombre de lampes en tension. Les lampes à solénoïde ou électro-aimant en tension ne pouvant convenir, on essaya de mettre le solénoïde en dérivation sur les bornes de la lampe, avec enroulement de fil très fin. Le fil étant très fin n'est parcouru que par une intensité très petite par rapport à l'intensité principale; cette dérivation ne prend donc qu'une fraction très faible de l'énergie électrique. Comme la résistance de ce solénoïde en dérivation est constante et très considérable, il en résulte que l'intensité du courant qui le parcourt est proportionnelle à la différence de potentiel entre les bornes de la lampe. Si donc le régulateur est construit d'une manière analogue à ceux qui précèdent, il réglera, non plus l'intensité du courant total, mais bien *la différence de potentiel* entre les bornes de la lampe.

Dans ces conditions, il est bien évident qu'on pourra

mettre plusieurs lampes en tension, et qu'elles ne se nuiront plus réciproquement.

Si, en outre, la dynamo fournit un courant d'intensité constante, alors chaque lampe sera parcourue quoiqu'il arrive par un courant constant, et avec une différence de potentiel constante; donc l'écartement des charbons sera constant et l'intensité lumineuse de chaque lampe ne variera pas.

MM. Lontin et de Mersanne construisent depuis longtemps des régulateurs basés sur ce principe; ces appareils fonctionnent bien et le même principe a été employé également par un grand nombre d'électriciens.

Le plus connu des appareils de ce genre est *le régulateur de Gramme* (*fig.* 6). C'est un régulateur à embrayage; il est très répandu en France.

Le réglage se fait au moyen de l'électro-aimant A à fil long et fin, placé en dérivation sur les bornes de la lampe; lorsque les charbons s'usent le courant augmente dans l'électro-aimant A, puisqu'il est en dérivation; il attire son armature B et ce mouvement produit en C le débrayage d'un mouvement d'horlogerie *qui rapproche* les charbons. Mais, pour éviter que les charbons ne se *rapprochent* trop brusquement, le courant dérivé se rompt en D, sous l'action du mouvement de l'armature elle-même; dès lors le mouvement d'horlogerie est de nouveau embrayé; puis il est de nouveau débrayé, et ainsi de suite jusqu'à ce que les charbons se soient suffisamment rapprochés. Il en résulte que le rapprochement se fait par petites saccades répétées. Les deux électro-aimants E sont placés en tension, leur armature EG est reliée au charbon *inférieur;* quand le courant ne passe pas, les ressorts H, I soulèvent l'ensemble de l'armature des tringles et du charbon inférieur. Aussitôt qu'on veut allumer la lampe, les électros E abaissent

leur armature et créent entre les charbons la distance nécessaire pour l'allumage de l'arc.

Le mouvement de rapprochement par saccades a surtout pour but de ramener continuellement l'armature à sa position initiale; le réglage se fait alors toujours pour la même valeur du courant.

M. Cance a également construit une lampe avec solénoïdes en dérivation, pour distribution en série. Dans cet appareil il y a encore une vis et un écrou mobile portant le porte-charbon supérieur, comme dans la *fig.* 5. Mais, dans ce cas, l'allumage est fait par une bobine spéciale agissant sur le charbon inférieur. La marche de la régularisation est inverse de celle que nous avons décrite dans la lampe Cance monophote; les tiges de prolongement des noyaux relèvent une traverse placée au-dessus du plateau de friction qui tourne avec la vis.

En cas d'extinction d'une lampe, pour ne pas couper le circuit en ce point, un dérivateur placé à l'intérieur de la lampe assure la continuité du circuit.

La lampe Pieper, basée également sur l'emploi d'un solénoïde en dérivation, donne aussi d'excellents résultats. C'est l'appareil employé par la Société continentale Edison; dans cette lampe, le rapprochement des charbons se fait au moyen d'un mouvement d'horlogerie très simple, mû par un poids; le réglage se fait au moyen d'une bobine en dérivation qui embraye au moment voulu l'ailette du mouvement d'horlogerie.

L'allumage se fait au moyen d'une bobine en tension. Les deux charbons se rapprochent avec la même vitesse, mais ils s'usent également parce que le charbon supérieur (positif) est beaucoup plus gros que le charbon inférieur.

Nous bornerons à ces quelques lignes la description du principe des régulateurs à solénoïde en dérivation.

Régulateurs polyphotes à deux solénoïdes différentiels. — Le même problème a été résolu par un autre procédé. Au lieu d'employer comme organe régulateur un solénoïde *en dérivation*, agissant sur une armature, avec ressort antagoniste, on a remplacé le ressort antagoniste par un autre solénoïde mis *en tension* et sans ressort antagoniste, de sorte que l'armature n'est en équilibre que quand les actions des deux solénoïdes sont égales. La *fig.* 7 représente le diagramme de la lampe de Siemens, basé sur ce principe.

Le noyau AB pénètre à la fois dans la bobine K placée en dérivation et dans la bobine F placée en tension, dans le circuit principal alimentant l'arc voltaïque. Lorsque le point C est au milieu de sa course, les charbons sont immobiles; mais quand les charbons s'usent, l'intensité augmente dans la bobine en dérivation et diminue dans la bobine en tension; alors le levier CDE pivote autour de D et ce mouvement produit en E le *débrayage* d'un mouvement d'horlogerie très simple dont le moteur est le poids même du porte-charbon supérieur. Le mouvement d'horlogerie est ralenti par un petit balancier et celui du levier CDE par une pompe à air.

Il est facile de voir que cette lampe différentielle règle non plus la différence de potentiel aux bornes de la lampe, comme les lampes en dérivation, mais bien *la résistance* de l'arc voltaïque. En effet, l'équilibre n'existe entre les deux solénoïdes que si leur attraction est la même; or, en supposant que l'intensité du courant total varie, la force attractive de chaque bobine est, dans tous les cas, proportionnelle au courant qui la parcourt. Supposons qu'on double l'intensité du courant total, sans changer l'écartement des charbons, la force attractive sera doublée dans le circuit en dérivation dont la résistance est constante. Mais elle ne sera doublée dans le solénoïde en tension que si la résistance du circuit

GFLMN est maintenue constante. Or, il n'y a que la résistance de l'arc qui soit variable; donc la constance de la résistance de l'arc est la condition d'équilibre de l'armature commune AB. Ce raisonnement suppose que la force attractive de chaque solénoïde est proportionnelle à l'intensité du courant qui le parcourt; ce n'est pas absolument exact, mais on peut construire les bobines de telle façon que la loi de variation de l'attraction en fonction de l'intensité dans les deux bobines soit la même.

Si toutes les lampes sont placées en tension et que l'intensité du courant total soit maintenue constante, il est clair que l'écartement des charbons de chaque lampe sera constant, même si l'on éteint plusieurs lampes.

Mais si l'intensité varie, cet écartement est sujet à changer un peu quand on éteint plusieurs lampes, bien que la résistance de tous les arcs soit maintenue constante.

La lampe Siemens est très répandue en Allemagne et autre part.

La lampe Piette et Krisik est également fondée sur le principe différentiel, mais elle est à action directe. La *fig.* 8 indique le principe de son mécanisme.

Dans cette lampe le charbon du haut est directement attaché au noyau du solénoïde A dont le fil est placé en dérivation sur le circuit principal.

Quant au charbon du bas, il est directement relié au noyau d'un autre solénoïde B dont le fil est placé en série dans le circuit de l'arc.

L'action des deux solénoïdes s'équilibre au moyen d'une petite chaîne et d'une poulie. C'est le principe de la lampe différentielle.

— Le circuit principal qui actionne le solénoïde B part de la borne X; puis il passe en C, traverse le circuit d'un petit électro-aimant à gros fil D et entre en E dans le

solénoïde B ; il en ressort en F après l'avoir entouré d'un certain nombre de spires de gros fil ; il vient en G, sorte de rouleau qui permet au courant de passer dans le cylindre creux qui supporte le noyau ; puis il descend par H jusqu'au charbon inférieur, franchit l'arc, passe dans le rouleau I et arrive à l'autre borne Y de la lampe à arc.

— Le circuit dérivé se sépare du circuit principal au contact CK qui est fermé en marche normale, puis il passe en L, entre dans la bobine en M et en ressort en N après avoir parcouru un enroulement de fil fin ; puis il vient rejoindre le courant principal en I.

Les noyaux ont la forme conique étudiée par MM. Piette et Krisik, afin de remplir la condition d'astaticité dont nous avons parlé (v. pages 32 et suivantes), et qui est nécessaire à cause de leur grand déplacement. Leur forme doit être étudiée avec le plus grand soin, car le régulateur ne doit pas être complètement astatique, mais avoir une certaine stabilité, afin d'éviter les oscillations. Ces noyaux coniques sont soudés à l'intérieur de deux cylindres creux en cuivre qui les accompagnent.

Nous n'avons pas encore expliqué le rôle de la bobine D ; elle maintient le contact KC quand la lampe fonctionne.

Mais si les charbons se cassent ou arrivent à leur limite d'usure, le fil du solénoïde de dérivation est exposé à se brûler ; alors l'électro-aimant D lâche automatiquement son armature par le jeu du ressort *r*, et le contact s'établit en O ; le courant dérivé est interrompu et il s'établit un circuit extérieur (tracé pointillé) qui met la lampe hors série ; de cette façon elle ne s'abîme pas et elle n'empêche pas les autres de fonctionner. Ce circuit extérieur suit la marche suivante :

En partant de la borne X, il arrive en P et entre dans la bobine A en Q ; il en ressort en R après l'avoir parcourue par quelques enroulements de gros fil ; puis il arrive en L, suit la tige LK, passe en O, puisque le con-

tact KO est alors établi; puis il arrive en S et de là à la borne Y.

Quand il ne passe aucun courant, les charbons sont au contact, parce que le noyau du solénoïde A est plus lourd que celui de B. L'allumage se fait alors tout naturellement, en vertu du jeu des deux solénoïdes.

Les lampes Piette et Krisik ont des modèles différents, suivant les cas, et sont très répandues en Autriche ; elles sont, comme on le voit, d'une grande simplicité.

Régulateurs polyphotes à solénoïde avec enroulement différentiel. — L'électricien américain Brush n'a pas hésité à mettre jusqu'à 20 lampes en tension et plus, malgré le danger qui en résultait, afin de pouvoir transporter l'éclairage électrique à de grandes distances, sans avoir des frais exagérés pour l'établissement des conducteurs. Dans la lampe Brush (*fig.* 9), le charbon supérieur tend à descendre sous son propre poids et sous le poids de son support A, mais cette descente ne se fait qu'avec lenteur, à cause du frein à liquide B. L'appareil servant à arrêter la chute du charbon quand l'écart des charbons est convenable, se compose d'une plaque CD percée d'un trou ovale, qui arrête la chute du charbon aussitôt qu'elle prend une certaine inclinaison ; cette inclinaison se produit aussitôt que la fourche E se soulève par suite de l'action du solénoïde F sur son noyau G.

Le solénoïde F est muni de deux enroulements de sens contraire. Ces deux enroulements sont, l'une en série et à gros fil, l'autre en dérivation et à fil fin, de sorte que le système rentre dans la catégorie des lampes différentielles Siemens, avec cette différence que la compensation se fait sur le même solénoïde ; de plus, la compensation n'est pas complète car le noyau doit pouvoir soulever le porte-charbon A, comme on le verra.

Le circuit principal en série part de la borne X, entre dans le solénoïde en H et le parcourt par un enroulement de gros fil à spires peu nombreuses; il en sort en I, entre en J, traverse l'arc et remonte par K à la borne Y.

Le circuit dérivé part de X, entre dans le solénoïde en L et le parcourt par un enroulement de fil fin à spires nombreuses; il en sort en M; puis il entre en N dans l'enroulement de l'électro-aimant P; il en sort en O et retourne à la borne Y.

L'électro-aimant P sert à mettre la lampe hors circuit quand les charbons sont usés; le courant augmente alors dans la dérivation, de sorte que l'armature Q est attirée malgré le ressort antagoniste R; le contact S établit alors un *court circuit* figuré en pointillé qui met la lampe hors série. Ce court circuit passe autour de l'électro-aimant P, en plusieurs spires, pour maintenir le contact de l'armature sur l'électro.

Quand il ne passe pas de courant, les charbons sont tout naturellement au contact, en vertu du poids du porte-charbon supérieur. Mais quand le courant commence à passer, la fourche E, en se relevant, fait basculer la plaque percée CD qui coince le porte-charbon et l'entraîne de quelques millimètres dans son mouvement ascendant; c'est assez pour provoquer l'*allumage*.

En réalité, dans la lampe Brush il y a deux solénoïdes comme F, et, le plus souvent, deux paires de charbons.

La lampe Weston est basée sur un principe analogue.

Nous n'avons exposé que le principe de la construction des lampes à arc; on trouvera une description détaillée de leurs organes dans les ouvrages spéciaux.

Remarques sur les régulateurs à arc. — Les régulateurs ou lampes à arc ont sur les lampes à incandescence l'avantage de donner beaucoup plus de lumière par cheval électrique (plus de cinq fois plus) surtout avec

les courants continus. Par contre, ils sont plus coûteux et ils nécessitent le changement journalier des charbons. Ils ont une lumière blanche ressemblant plus à la lumière du jour que les lampes à incandescence ; c'est un avantage dans certains cas, pour les magasins de nouveautés, par exemple.

Les régulateurs à arc s'emploient à présent dans les trois genres de distribution suivants :

1° Dans le cas d'une distribution sous potentiel constant de 50 à 70 volts, continu ou alternatif ; dans ce cas, les régulateurs monophotes à solénoïdes en tension suffisent.

2° Dans le cas d'une distribution en série à *intensité constante ;* dans ce cas, on peut employer à volonté les lampes à solénoïdes en dérivation ou à solénoïdes différentiels ; mais il est de toute nécessité qu'elles soient munies du dispositif servant à mettre l'arc automatiquement hors circuit au moment de l'usure complète des charbons.

3° Dans le cas d'une distribution sous potentiel constant de plus de 100 volts. Dans ce cas, on met deux lampes en tension, entre les conducteurs, comme l'indique la *fig.* 10; elles peuvent être soit du système en dérivation, soit du système différentiel.

Mais il y a entre le deuxième et le troisième cas une différence sensible. Dans le deuxième cas, l'intensité est constante, de sorte que quand on éteint une ou plusieurs lampes, l'intensité lumineuse des autres n'est aucunement troublée.

Dans le troisième cas, au contraire, si l'on éteint une des deux lampes, en la remplaçant par un court circuit, l'intensité du courant qui alimente l'autre lampe augmente, puisque la différence de potentiel entre A et G augmente, et que la résistance diminue ; l'intensité lumineuse de la lampe restant allumée augmente donc aussi. Le seul

moyen d'éviter cet inconvénient, c'est de remplacer la lampe éteinte par une résistance convenable, mais on ne fait ainsi aucune économie d'électricité.

M. Hospitalier a proposé le principe de l'emploi de lampes réglant le produit de la différence de potentiel par l'intensité ou l'énergie totale absorbée par la lampe, mais l'appareil n'a pas encore été réalisé. Si l'on peut y parvenir, ce système conviendra très bien pour le cas qui nous occupe, comme dans le cas plus général d'un courant qui n'est réglé ni pour l'intensité, ni pour la différence de potentiel.

D'une façon générale la plupart des systèmes de lampes peuvent s'adapter aux courants continus comme aux courants alternatifs, car si le courant change de sens, l'aimantation du noyau change en même temps. Nous avons déjà fait cette remarque à propos des régulateurs de potentiel et d'intensité. Mais cela ne veut pas dire que la même lampe puisse passer d'un genre de courant à l'autre sans inconvénient; si, par exemple, une lampe avec solénoïde en dérivation règle la différence de potentiel de l'arc avec un courant continu, elle ne donnera pas la même valeur de la différence de potentiel *moyenne* avec un courant alternatif. Il faudra la régler à nouveau, et même le réglage doit changer si l'on passe d'un courant alternatif à un autre ayant un nombre différent de renversements par seconde. Cela tient à l'action perturbatrice de la self-induction dans les spires; nous n'entrerons pas dans le détail de ce qui se passe dans ce cas. Nous rappellerons seulement que la self-induction qui est, le plus souvent, négligeable dans les bobines sans noyau de fer, donne, au contraire, une perturbation considérable par suite de la présence de ce noyau; c'est le cas des régulateurs.

De plus, le système *différentiel* à deux bobines opposées, que nous avons décrit, convient mieux que le système à solénoïde *en tension* ou en *dérivation*. On en com-

prendra facilement le motif. Considérons un régulateur avec solénoïde unique en dérivation, par exemple. Lorsque le courant se renverse, le noyau change d'aimantation et continue à être attiré dans les mêmes conditions; mais ce courant passe par zéro avant de changer de sens; le ressort antagoniste exerce un effort constant, tandis que l'attraction, tout en restant toujours de même sens, passe par zéro à chaque renversement de courant, croît jusqu'à son maximum et retombe à zéro au renversement suivant. Il en résulte une série d'oscillations extrêmement rapides du noyau; elles sont atténuées, sans doute, par l'inertie du noyau, mais elles constituent quand même un inconvénient. Avec les lampes différentielles, il n'y a rien de pareil, puisque l'action antagoniste constante du ressort est remplacée par une action antagoniste d'un deuxième solénoïde variant comme celle du premier solénoïde.

Les freins à liquide peuvent cependant obvier à l'inconvénient que nous venons de signaler pour l'emploi des régulateurs avec bobine unique dans les lampes à courants alternatifs.

CONCLUSIONS.

Après avoir passé en revue d'aussi nombreux appareils, il est nécessaire de se faire une idée des avantages et des inconvénients des différents genres de distributions et de régulateurs, afin de pouvoir faire un choix suivant les cas qui peuvent se présenter.

Tout d'abord devra-t-on choisir les lampes à arc ou les lampes à incandescence pour l'éclairage?

Les lampes à arc donnent beaucoup plus de lumière par cheval électrique; de plus, elles donnent une lumière ressemblant parfaitement à la lumière du jour.

Par contre, elles ont l'inconvénient d'être coûteuses, comme premier établissement; de plus, elles nécessitent un personnel d'ouvriers un peu compétents pour le remplacement des charbons et l'entretien des mécanismes.

Les lampes à incandescence conviennent, de préférence aux lampes à arc, dans les ateliers où l'on a besoin, non pas d'un éclairage général, mais plutôt d'un éclairage en des points spéciaux nombreux comme dans un atelier d'ajustage.

Pour la voie publique on préfère toujours l'éclairage à arc. Chez les particuliers l'éclairage à incandescence s'impose généralement.

Cela posé, voici quel est le système de distribution qu'il faudra choisir suivant le cas :

1° Lorsqu'on veut faire une installation d'éclairage électrique avec la plus grande économie possible, il faudra adopter la distribution en série avec lampes à arc placées en série. C'est ce que fait la compagnie Brush depuis l'origine et elle a eu un grand succès. Le seul inconvénient sérieux de ce système est son danger; mais, en prenant les précautions voulues, les accidents sont très rares. La grande économie de ce système résulte de l'emploi de la haute tension de l'électricité, comme nous l'avons vu.

Ce système offre, en outre, l'avantage de permettre le déplacement facile des conducteurs, ce qui est à considérer pour les grands chantiers de construction.

2° Lorsqu'on veut installer l'éclairage électrique dans une usine ou dans un théâtre, etc., on emploiera la distribution en dérivation, sous potentiel constant, avec lampes à arc et à incandescence combinées. Si l'installation est petite, on prendra la distribution à deux fils avec 110 volts de différence de potentiel aux bornes de

la dynamo. Si l'installation est grande, on choisira de préférence la distribution à trois fils, avec 220 volts, pour faire une économie sur les conducteurs.

Comme moyen de régularisation du potentiel, on peut employer les régulateurs de potentiel. Mais nous préférons l'emploi des machines dynamos compound à double enroulement. En effet, comme nous l'avons vu, dans une installation particulière, on est exposé à voir une partie notable des lampes être éteintes en même temps ; il en résulte que le régulateur peut ne pas avoir le temps d'agir et les lampes restant allumées peuvent être détériorées. Tout en reconnaissant que les machines compound peuvent donner lieu à une très légère variation de la différence de potentiel, elles ont sur les régulateurs l'avantage incontestable de l'instantanéité de l'action régulatrice et sans oscillations. On peut encore employer une machine Edison avec réglage à la main; nous avons vu que les machines Edison ne sont pas loin d'être auto-régulatrices de potentiel; si la régularisation à la main ne se fait pas en temps utile, il n'y a donc que demi-mal.

3° S'il s'agit de la distribution de l'électricité dans une ville de moyenne importance, ou dans un quartier d'une grande ville, nous donnerons la préférence à la distribution par transformateurs à courants alternatifs, et sous potentiel constant. Cela permet de placer les usines productrices en dehors de la ville, où les terrains sont bon marché; la transformation du courant à haute tension en courant à basse tension se fait dans le voisinage du lieu de consommation, dans de simples *boutiques* où un employé non compétent inscrit les abonnements.

Ce système permet de mettre l'usine à plusieurs kilomètres du lieu de consommation.

Quant au potentiel à choisir pour la distribution à domicile, nous trouvons que 100 volts est un peu trop et

50 pas assez pour les lampes à arc; nous pensons que le potentiel de 75 volts serait le plus convenable pour les lampes à arc et à incandescence. Ce système de transformateurs est absolument satisfaisant, au point de vue de la régularité de la différence de potentiel fournie aux consommateurs. Il n'a que deux inconvénients, c'est la difficulté de l'emploi des moteurs électriques dans la distribution, et aussi une infériorité du rendement lumineux pour les lampes à arc; il convient donc surtout pour l'incandescence.

4° Enfin, s'il s'agit d'éclairer une grande ville tout entière, nous préférons les systèmes d'Edison dont nous avons parlé.

Mais ici se place une observation. Pourquoi certains électriciens se refusent-ils à l'emploi des dynamos compound à double enroulement dans ces grandes distributions d'électricité?

On reproche aux machines compound ce qui suit :

— L'établissement des dynamos compound suppose des conditions théoriques qui ne sont pas exactement réalisées dans la pratique. Il en résulte que la différence de potentiel varie légèrement avec la consommation.

— Le double enroulement doit être établi, comme nous l'avons dit, de manière à régler la différence de potentiel, non pas aux bornes de la dynamo, mais au point de jonction entre les conducteurs principaux et les conducteurs secondaires placés au lieu de consommation; il est donc calculé d'après la résistance de ces conducteurs principaux; mais cette résistance varie un peu avec la température ambiante; il en résulte que cette variation de résistance donne une perturbation dans la différence de potentiel sur laquelle on compte. Cette perturbation est,

en réalité, bien faible, quand les conducteurs principaux sont sous terre à une certaine profondeur.

— Les dynamos compound offrent l'inconvénient de se désamorcer facilement; cependant on arrive à éviter cet inconvénient.

— A côté de ces inconvénients, le système de l'autorégulation offre l'immense avantage de l'instantanéité de régularisation, et sans oscillations. Cet avantage fait que ce système doit être adopté de préférence aux régulateurs de potentiel ou d'intensité dans toutes les installations particulières où une portion notable des lampes peut être supprimée du circuit à la fois. Mais dans une grande ville, les lampes ne s'allument ou ne s'éteignent que graduellement. Le système de l'autorégulation ne s'impose alors plus; par contre on peut, avec des régulateurs de potentiel ou le réglage à la main, obtenir une régularité encore plus grande qu'avec des dynamos compound. Or, la régularité du potentiel a une importance capitale pour les lampes à incandescence; si elle permet de se rapprocher de 2 ou 3 p. 100 de la différence de potentiel qui détériorerait les lampes, elle augmente l'intensité lumineuse dans une proportion bien plus considérable, comme nous l'avons vu. C'est pour ce motif qu'on emploie alors des machines excitées en dérivation avec un réglage comme ceux que nous avons décrits.

Mais nous pensons que l'autorégulation n'a pas dit son dernier mot. On arrivera vraisemblablement à une régularité plus grande encore au moyen des machines compound en les perfectionnant. On arrivera aussi à tenir compte de la température des conducteurs, en ayant un élément *variable* dans le double enroulement, pour pouvoir régler les dynamos, journellement, suivant cette température. Si donc les machines compound ne sont pas encore employées dans les plus grandes distributions, nous pensons qu'elles pourront un jour lutter avec les

régulateurs et surtout avec la régularisation à la main.

Comme on le voit, les différents systèmes, quoique très différents, présentent des avantages qui ne diffèrent que par des nuances, de sorte que le choix d'un système donne toujours lieu à des contestations. A l'heure qu'il est, les électriciens n'ont que l'embarras du choix entre les moyens les plus variés pour arriver à un bon résultat.

En électricité comme en mécanique les régulateurs ont toujours les mêmes propriétés; ils sont assez difficiles à établir quand on leur demande beaucoup de précision, mais une fois bien établis ils ont un fonctionnement sûr et régulier et remplacent toujours avec avantage la main de l'ouvrier le plus exercé.

NOTE

SUR LES RÉGULATEURS DE VITESSE DES MACHINES A VAPEUR A MARCHE RAPIDE.

Nous avons donné, dans notre dernier mémoire, toutes les règles relatives à l'établissement du régulateur, du volant, des valves et soupapes, et de tout ce qui concerne la régularisation des machines à vapeur. Nous avons même fait une application à divers cas d'éclairage électrique; nous ne reviendrons pas ici sur ce sujet. Nous avons parlé des régulateurs des machines Corliss et de diverses machines modernes dans lesquelles le régulateur agit sur la distribution; ces diverses machines jouissent d'une grande régularité, bien suffisante pour l'éclairage électrique.

Mais nous n'avons dit que quelques mots d'un nouveau genre de régulateur de vitesse qui tend à se développer de plus en plus

dans la construction des machines à vapeur pour éclairage électrique; nous voulons parler des régulateurs montés sur l'arbre principal de la machine.

Comme on le sait, les machines dynamos tournent avec une très grande vitesse; il y a donc une certaine difficulté pour l'établissement des transmissions quand on veut les conduire avec une machine à vapeur ne faisant que 60 à 70 tours. On a été alors amené à porter la vitesse de la machine à vapeur à 150 et même à 300 tours par minute. On a même été jusqu'à commander directement la dynamo par une machine à vapeur montée sur le même arbre, et faisant, par suite, le même nombre de tours, ce qui supprime toute transmission.

Il résulte de ces nouvelles dispositions que l'arbre principal de la machine à vapeur tourne assez vite pour qu'on puisse en faire l'axe d'un excellent régulateur; on évite alors la transmission de mouvement de l'arbre de la machine à l'axe du régulateur; c'est une simplification et c'est aussi une condition de sécurité. Nous allons donner brièvement la théorie de ces régulateurs.

La *fig.* 11, Pl. III, représente un de ces appareils monté sur le volant même de la machine à vapeur (croquis théorique).

Soit AB l'axe de la machine sur lequel est calé le volant dont la jante est représentée par sa section en CD; deux contrepoids pesants P et P′ peuvent se mouvoir le long des rayons ou bras du volant CE et DF, entre deux arrêts représentés sur la figure et qui limitent la course de ces contrepoids à quelques centimètres seulement. Sous l'action de la force centrifuge, ces contrepoids P et P′ tendent à s'écarter et à vaincre l'action des ressorts antagonistes G, H.

Le mouvement des contrepoids P, P′ est transmis par les bielles à un manchon M qui tourne avec le volant et son axe, mais qui peut se déplacer longitudinalement entre les arrêts I et K. La gorge LN du manchon est reliée au moyen d'une fourche avec la valve ou la distribution variable de la machine à vapeur. S'il s'agit d'une valve, elle doit être ouverte en grand quand le manchon touche à son arrêt I, et fermée quand il touche à son arrêt K.

Tel est le principe de l'action du régulateur.

On doit remarquer que la force centrifuge et la résistance du ressort sont les seules forces en action; l'action de la pesanteur est nulle sur l'équilibre du système, car le poids de P est détruit par celui de P′ par l'intermédiaire du manchon.

Cela posé, nous allons chercher la loi de l'équilibre du système

ou bien la valeur de l'écartement des contrepoids en fonction de la vitesse angulaire.

Soient :

r la distance de l'axe au centre de gravité des poids P en P';
a la demi-hauteur d'un contrepoids;
R la distance de l'axe à l'intérieur de la jante;
l la longueur du ressort correspondant à r;
k la longueur du ressort supposé abandonné à lui-même et détendu.

Il est clair que la résistance du ressort est définie par la relation $F = s(k - l)$, dans laquelle s représente la compression en kilogrammes par mètre de course à partir de la longueur k où la compression est nulle, ou encore en grammes par millimètre de course.

Soit enfin m la masse d'un contrepoids et ω la vitesse angulaire. On a évidemment

$$F = s(k - l) = m\omega^2 r.$$

Or

$$l = R - a - r,$$

donc

$$k - l = k + a + r - R;$$

donc

$$F = s(k + a + r - R) = m\omega^2 r,$$

d'où

$$r(m\omega^2 - s) = s(k + a - R);$$

d'où l'on tire

$$(1) \qquad r = s\,\frac{k + a - R}{m\omega^2 - s}.$$

Telle est l'équation fondamentale d'équilibre du régulateur.

Il est facile de voir dans quelle condition il est isochrone; il faut que r soit indéterminé ou de la forme $\frac{\text{zéro}}{\text{zéro}}$; il faut pour cela que

$$k + a - R = 0 \quad \text{et} \quad m\omega^2 - s = 0.$$

La première relation veut dire que le ressort doit être sans compression ou détendu quand le centre de gravité des contrepoids arrive sur l'axe (c'est une simple fiction, car la chose n'est pas mécaniquement possible).

La deuxième relation donne la vitesse correspondante

$$\omega^2 = \frac{s}{m} \quad \text{ou} \quad \omega = \sqrt{\frac{s}{m}}.$$

Un tel régulateur rappelle complètement le régulateur isochrone de Foucault dont nous avons parlé dans notre premier mémoire; il ne peut s'appliquer aux machines à vapeur.

Pour que le régulateur puisse servir, il faut qu'il ait une certaine stabilité, ce qui ne se produira que si $k + a$ est plus petit que R, condition bien facile à réaliser.

Continuons l'examen du régulateur comme pour les régulateurs de vitesse que nous avons étudiés dans nos précédents mémoires. Cherchons dans quelles conditions il faut établir le ressort pour que le régulateur ait une stabilité déterminée correspondant à un écart relatif de vitesse donné. Posons d'abord

$$R - k - a = \alpha;$$

l'équation (1) devient

$$(2) \qquad r = s\frac{\alpha}{s - m\omega^2};$$

d'où l'on tire

$$r(s - m\omega^2) = s\alpha \quad \text{d'où} \quad m\omega^2 r = s(r - \alpha);$$

d'où

$$\omega^2 = \frac{s(r-\alpha)}{mr}.$$

Différentions les deux membres; on a

$$2\omega d\omega = \frac{[mrs - s(r-\alpha)m]dr}{m^2r^2},$$

$$2\omega d\omega = \frac{[mrs - srm + s\alpha m]dr}{m^2r^2} = \frac{s\alpha m}{m^2r^2}dr = \frac{s\alpha}{mr^2}dr.$$

Ainsi

$$2\omega d\omega = \frac{s\alpha}{mr^2}dr.$$

Divisons cette équation, membre à membre, par l'équation

$$\omega^2 = \frac{s(r-\alpha)}{mr},$$

il vient

$$2\frac{d\omega}{\omega} = \frac{s\alpha dr}{mr^2} \times \frac{mr}{s(r-\alpha)} = \frac{dr}{r} \times \frac{\alpha}{r-\alpha};$$

d'où

$$(3) \quad \frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{2} \times \frac{dr}{r} \times \frac{\alpha}{r-\alpha} = \varepsilon, \quad \text{d'où} \quad \alpha = \frac{2 \times \varepsilon \times r^2}{dr + 2\varepsilon \times r};$$

équation qui permet de calculer α en fonction de ε.

Or, dans cette équation, $\frac{d\omega}{\omega}$ ou ε est l'écart relatif de vitesse cor-

respondant à une variation relative $\frac{dr}{r}$ de la distance du contrepoids à l'axe; en d'autres termes, si on appelle $dr = c$ la course des contrepoids entre leurs arrêts, l'écart relatif de vitesse entre les deux positions extrêmes de ce contrepoids, est égal à

$$\varepsilon = \frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{2}\frac{c}{r} \times \frac{\alpha}{r - \alpha}$$

(α est une constante $= R - k - a$).

Au lieu de la course des contrepoids, on peut introduire facilement dans cette formule la course c' du manchon en fonction du rapport connu des deux courses c et c'.

Il est curieux de remarquer que s et P n'entrent plus dans cette formule; on peut donc changer la puissance du ressort et le poids des contrepoids sans changer l'écart relatif de vitesse du régulateur.

Il nous reste à rechercher, comme dans tous les régulateurs de vitesse, quelle est la perturbation relative de vitesse introduite par une résistance évaluée sur le manchon M du régulateur; la formule trouvée permettra de calculer la puissance des boules des régulateurs nécessaire pour mettre en mouvement une valve ayant une résistance donnée.

Considérons la relation $F = m\omega^2 r$.

Différentions les deux membres, on a

$$dF = 2\omega m r d\omega;$$

divisons membre à membre par l'équation précédente, on a

$$\frac{dF}{F} = \frac{2\omega m r d\omega}{m\omega^2 r} = 2\frac{d\omega}{\omega};$$

d'où

$$(4) \qquad \frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{2}\frac{dF}{F}.$$

Cette équation donne la valeur de la perturbation relative de vitesse introduite par un effort ou résistance dF appliquée au contrepoids.

Désignons par f la valeur de cette résistance, appliquée, cette fois, au manchon M; on a

$$dF = f \times \frac{c'}{c}$$

(C et C' étant les courses des contrepoids et du manchon M, entre leurs arrêts).

On en déduit la relation

$$\frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{2} \times \frac{c'}{c} \times \frac{f}{F};$$

d'où

$$F = \frac{\frac{1}{2} \times \frac{c'}{c} \times f}{\frac{d\omega}{\omega}}, \tag{5}$$

équation qui permet de calculer F, ou autrement dit, la puissance du régulateur, en fonction de la perturbation relative de vitesse $\frac{d\omega}{\omega}$ qu'on se propose de ne pas dépasser.

Ces équations étant posées, voici quelle est la marche à suivre pour le calcul du régulateur.

On détermine d'abord le poids du volant de la machine à vapeur et l'écart relatif de vitesse ε à choisir, suivant les règles que nous avons données dans notre précédent mémoire.

Puis on applique la formule (5) pour calculer F, en faisant $\frac{d\omega}{\omega}$ sensiblement plus petit que ε, soit $\frac{1}{5}$ de cette valeur par exemple; on en tire la valeur de F.

Puis on applique la formule (3) qui donne α en fonction de ε, de r et de la course $dr = c$.

Puis on se donne R et a, et arbitrairement, et on calcule k par la formule

$$R - k - a = \alpha.$$

Puis on calcule la raideur du ressort, définie par le coefficient s, par la formule

$$s(k - l) = F.$$

Puis on calcule le poids de chaque contrepoids par la formule

$$m\omega^2 r = \frac{P}{g}\omega^2 r = F$$

(r étant le rayon pour la position moyenne des contrepoids).

Le rapport des courses $\frac{c'}{c}$ peut se donner arbitrairement; il est généralement voisin de l'unité.

Le calcul de tous les éléments du régulateur est, comme on le voit, des plus simples.

Ce système a été appliqué par de nombreux constructeurs de

machines à vapeur dans les perfectionnements tout récents qui ont été apportés à ces machines.

Nous citerons, en particulier, le régulateur des nouvelles machines Weyher et Richemond, qui est basé sur ce principe, avec les modifications suivantes : les contrepoids se meuvent, non pas suivant un rayon, mais suivant un arc de cercle qui est tangent à un rayon, et qu'on peut confondre avec le rayon pour un petit déplacement considéré; les ressorts ne sont pas comprimés, mais ils agissent par extension, ce qui revient absolument au même au point de vue du calcul. Cette disposition donne moins de frottement que celle que nous avons figurée; on évite, en effet, le frottement résultant du glissement des contrepoids sur les rayons.

Nous citerons également le régulateur de la machine de Lecouteux et Garnier qui, ainsi que le précédent, donne de bons résultats pour l'éclairage électrique.

Nous citerons encore les régulateurs de Baxter, de Taylor, de Ball, qui sont tous basés sur des principes analogues et qui agissent, les uns sur une valve et les autres sur une distribution variable.

Comme on le voit, tous ces régulateurs doivent être étudiés d'après les mêmes principes que ceux que nous avons décrits précédemment.

TABLE DES MATIERES.

INTRODUCTION.

Pages

I. DES DISTRIBUTIONS D'ÉLECTRICITÉ 9

Avantages du potentiel élevé dans les distributions d'électricité. . 9
Distribution en série. 10
Distribution en dérivation. 11
Distribution en dérivation avec réseau en forme de filet 15
Distribution à trois fils 16
Distribution en série multiple. 18
Distribution par transformateurs à courants alternatifs. 23
Distributions diverses. 27

II. RÉGULATEURS DE POTENTIEL ET D'INTENSITÉ ÉLECTRIQUES. 30

Régularisation à la main des dynamos. 30
Principe des appareils régulateurs 32
Étude de la variation de l'attraction des noyaux dans les solénoïdes. 35
Résumé des règles servant à l'établissement des régulateurs électriques 38
Régulateurs électriques agissant sur la valve ou la distribution de la machine à vapeur 41
Régulateurs électriques agissant sur le courant d'excitation de la dynamo. 49
Régulateurs électriques basés sur l'emploi d'une dynamo régulatrice. 53
Régulateurs électriques divers 54
Remarques sur l'emploi des régulateurs électriques 55

III. AUTORÉGULATION DES MACHINES DYNAMO-ÉLECTRIQUES. . . 58

Lois de l'induction dans les dynamos 58
De l'autorégulation obtenue avec les dynamos à faible résistance intérieure. 59
Dynamos compound pour différence de potentiel constante. 60
Dynamos compound pour intensité constante. 63
Autorégulation dans les distributions à transformateurs. 65

IV. RÉGULATEURS DE VITESSE DES MOTEURS ÉLECTRIQUES. . . 67

Régulateurs de vitesse à force centrifuge. 67
Autorégulation des moteurs électriques à courants continus. 71
Autorégulation des moteurs électriques à courants alternatifs. . . . 72

Pages

V. RÉGULATEURS DE LUMIÈRE ÉLECTRIQUE OU LAMPES A ARC. 73

Propriétés de l'arc voltaïque. 73
Régulateurs monophotes à solénoïde en tension 76
Régulateurs polyphotes à solénoïde en dérivation 80
Régulateurs polyphotes à deux solénoïdes différentiels. 83
Régulateurs polyphotes à solénoïde avec enroulement différentiel. 86
Remarques sur les régulateurs à arc. 87

CONCLUSIONS. 90

NOTE sur les régulateurs de vitesse des machines à vapeur à marche rapide 95

LÉGENDE EXPLICATIVE DES PLANCHES. 103

LÉGENDE EXPLICATIVE DES PLANCHES

Planche I.

Fig. 1. — Distribution en série.
Fig. 2. — Distribution en dérivation.
Fig. 3. — Distribution en dérivation.
Fig. 4. — Distribution en dérivation avec réseau en forme de filet.
Fig. 5. — Distribution à trois fils.
Fig. 6. — Distribution à trois fils.
Fig. 7. — Distribution en série multiple.
Fig. 8. — Nouvelle distribution d'Édison.
Fig. 9. — Distribution par transformateurs.
Fig. 10. — Transformateur.

Planche II.

Fig. 1. — Distribution de Westinghouse.
Fig. 2. — Principes des appareils régulateurs.

Fig. 3. — Propriétés des solénoïdes et des noyaux.

Fig. 4. — Propriétés des solénoïdes et des noyaux.

Fig. 5. — Régulateur à action directe de Willans.

Fig. 6. — Régulateur à action directe de Richardson.

Fig. 7. — Régulateur à action indirecte de Westinghouse.

Fig. 8. — Régulateur à action indirecte de Willans.

Fig. 9. — Régulateur de Zypernowsky.

Planche III.

Fig. 1. — Régulateur de Brush.

Fig. 2. — Double enroulement des machines dynamos.

Fig. 3. — Régulateur de vitesse des moteurs de Fleming Jenkin.

Fig. 4. — Lampe à arc de Reynier.

Fig. 5. — Lampe Cance.

Fig. 6. — Lampe Gramme.

Fig. 7. — Lampes différentielles.

Fig. 8. — Lampe Piette et Krisik.

Fig. 9. — Lampe Brush.

Fig. 10. — Lampes à arc dans les distributions en dérivation.

Fig. 11. — Principe des régulateurs de vitesse montés sur l'arbre du volant des machines à vapeur.

STATISTIQUE
de l'Industrie minérale de la France.

TABLEAUX COMPARATIFS DE LA PRODUCTION DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX DES FONTES, FERS ET ACIERS, EN 1886 ET EN 1887 (*).

I. — Combustibles minéraux.

PRODUCTION PAR DÉPARTEMENT.

DÉPARTEMENTS	NATURE DU COMBUSTIBLE.	PRODUITS 1886	PRODUITS 1887
		tonnes	tonnes
Allier	Houille	801.028	860.615
Alpes (Basses-)	Lignite	25 459	22.482
Alpes (Hautes-)	Anthracite	5.728	5.715
Alpes-Maritimes	Houille	60	»
Ardèche	Houille et anthracite	41.220	32.674
	Lignite	886	1.848
Aude	Idem	271	282
Aveyron	Houille	656.586	757.195
	Lignite	3.876	4.483
Bouches-du-Rhône	Idem	388.347	402 706
Cantal	Houille	39.977	26.740
	Lignite	266	275
Corrèze	Houille	694	1.306
Côte-d'Or	Houille et anthracite	6.288	9.027
Creuse	Houille	146.067	185.168
Dordogne	Idem	131	560
	Lignite	1.250	565
Drôme	Idem	218	233
Gard	Houille	1.697.823	1.789.773
	Lignite	14.374	16.389
Hérault	Houille et anthracite	219.427	244.150
	Lignite	508	294
Isère	Anthracite	127.041	127.640
	Lignite	1.319	1.355
Loire	Houille et anthracite	2.788.131	2.953.106
Loire (Haute-)	Houille	219.962	196 124
Loire-Inférieure	Anthracite	15.331	12.737
Lot	Houille	3.554	3.026
Maine-et-Loire	Anthracite	32.375	33.002
Mayenne	Idem	59.275	48.171
Nièvre	Houille	190.561	181.050
Nord	Houille et anthracite	3.910.141	4.274.643
Pas-de-Calais	Houille	6.463.214	7.145.666
Puy-de-Dôme	Houille et anthracite	211.379	200.613
Pyrénées-Orientales	Lignite	1.917	2.028
Rhône	Houille	33.557	33.330
Saône (Haute-)	Idem	167.174	186 471
	Lignite	8.024	7.849
Saône-et-Loire	Houille et anthracite	1.239.636	1.266.018
Sarthe	Anthracite	16.561	13 066
Savoie	Idem	11.017	8 945
Savoie (Haute-)	Idem	»	132
Sèvres (Deux-)	Houille	15.751	11.206
Tarn	Idem	317.030	310 060
Var	Lignite	2.313	1.813
Vaucluse	Idem	6.440	7.455
Vendée	Houille	17.408	14.458
Vosges	Lignite	309	605
Récapitulation	Houille et anthracite	19 454.127	20.932.387
	Lignite	455.767	470.662
Totaux		19.909.894	21.403.049
Augmentation			1.493.155

(*) Ces tableaux ont été publiés, par ordre de M. le Ministre des Travaux publics, au *Journal officiel* du 29 février 1888. Les chiffres concernant l'année 1887 sont extraits des états *semestriels* fournis par les Ingénieurs des mines et, par suite, *provisoires;* tandis que la statistique de 1886, résultant du dépouillement des états *annuels*, contient des chiffres *définitifs*.

PRODUCTION PAR BASSIN.

GROUPES GÉOGRAPHIQUES DE BASSINS.	PRODUITS 1886	PRODUITS 1887	BASSINS ÉLÉMENTAIRES (*).	DÉPARTEMENTS OU LES BASSINS SONT SITUÉS.	PRODUITS 1886	PRODUITS 1887
	tonnes	tonnes			tonnes	tonnes
I. — Houille et Anthracite.						
Nord et Pas-de-Calais. .	10.373.355	11.420.309	Valenciennes.	Pas-de-Calais, Nord	10.373.355	11.420.309
			Le Boulonnais (Hardinghen)	*Pas-de-Calais*.	»	»
Loire	2.831.356	2.998.176	Saint-Etienne (et Rive-de-Gier). .	Loire, Rhône.	2.785.194	2.950.960
			Sainte-Foy l'Argentière	Rhône	33.557	33.330
			Communay.	Isère	9.668	11.740
			Le Roannais (Roanne)	Loire, *Rhône*	2.937	2.146
Gard	1.739.043	1.822.447	Alais	Gard, Ardèche.	1.705.248	1.796.441
			Aubenas	Ardèche	29.906	21.362
			Le Vigan.	Gard	3.889	4.644
Bourgogne et Nivernais.	1.478.910	1.494.984	Creusot et Blanzy.	Saône-et-Loire.	1.111.259	1.128.685
			Decize	Nièvre	190 561	181.050
			Epinac et Aubigny-la-Ronce. . . .	Saône-et-Loire, Côte-d'Or	99.655	112 209
			Bert.	Allier.	42.425	38.889
			La Chapelle-sous-Dun	Saône-et-Loire	30.750	29.281
			Sincey, *Forges*.	Côte-d'Or, *Saône-et-Loire*.	4.260	4.870
Tarn et Aveyron.	977.170	1.070.281	Aubin.	Aveyron	641.931	741.550
			Carmaux.	Tarn	317.080	310.060
			Rodez.	Aveyron.	14.655	15.645
			Saint-Perdoux.	Lot	3.554	3.026
Bourbonnais.	898.224	962.976	Commentry (et Doyet)	Allier.	730.443	788.772
			Saint-Eloy.	Puy-de-Dôme	139.621	141.250
			L'Aumance (Buxière-la-Grue). . .	Allier	28.160	32.954
			La Queune (Fins et Noyant)	*Allier*.	»	»
Auvergne.	331.697	282.227	Brassac.	Haute-Loire. Puy-de-Dôme.	280.056	226.853
			Champagnac et Bourg-Lastic . . .	Cantal, Puy-de-Dôme.	60 781	46.662
			Langeac	Haute-Loire	10.860	8.712
Hérault.	219.427	244.150	Graissessac, *Roujan*.	Hérault.	219.427	244.150
Creuse et Corrèze. . . .	146.802	187.034	Ahun.	Creuse	138.015	177.379
			Bourganeuf	Creuse	8.052	7.789
			Cublac (Terrasson), Meimac et Argentat	Corrèze, Dordogne	[illegible]	1.866

Ouest	156.701	132.640	Basse-Loire	Loire-Inférieure, Maine-et-Loire	47.706	45.739
			Vouvant et Chantonnay	Deux-Sèvres, Vendée	33.159	25.664
			Saint-Pierre-la-Cour	*Mayenne*	»	»
			Le Cotentin (Littry, le Plessis)	*Calvados, Manche*	»	»
Alpes occidentales	134.118	130.692	Le Drac (La Mure)	Isère	116.810	115.300
			Maurienne-Tarentaise et Briançon	Hautes-Alpes, Savoie	16.745	14.660
			Oisans et *le Graisivaudan*	Isère	563	600
			Chablais et Faucigny	Haute-Savoie	»	132
Maures	60	»	Les Maures (Fréjus)	Alpes-Maritimes, *Var*	60	»
Pyrénées	»	»	*Ibanteily, Durban et Ségure*	*Basses-Pyrénées, Aude*	»	»
Totaux pour les houilles	19.454.127	20.932.387			19.454.127	20.932.387

II. — Lignite.

Provence	416.119	427.001	Fuveau (Aix)	Bouches-du-Rhône, Var	388.825	403.151
			Manosque	Basses-Alpes, *Vaucluse*	25.459	22.482
			La Cadière	Var	1.835	1.368
Comtat	21.118	25.066	Bagnols, Orange, Banc-Rouge, *Vaqueras*	Ardèche, Gard, Vaucluse	17.245	20.391
			Méthamis	Vaucluse	2.401	3.091
			Barjac et *Célas*	Gard	1.472	1.584
			Montoulieu	*Hérault*	»	»
Sud-Ouest	8.670	8.553	Millau et Trévezel	Aveyron, Gard	4.458	5.109
			Estavar, *Orignac, Saint-Lon, Lorquier*	Pyrénées-Orientales, *Hautes-Pyrénées, Landes*	1.917	2.028
			La Caunette	Aude, Hérault	779	576
			Simeyrols et la Chapelle-Péchaud	Dordogne	1.250	565
			Murat	Cantal	266	275
Vosges méridionales	8,333	8.454	Gouhenans, *Gémonval*	Haute-Saône	8.024	7.849
			Norroy	Vosges	309	605
Haut-Rhône	1.527	1.588	La-Tour-du-Pin	Isère	1.319	1.355
			Hauterives, *Montélimar*	Drôme	208	233
			Douvres	*Ain, Jura*	»	»
			Entrevernes et Chambéry	*Haute-Savoie, Savoie*	»	»
Totaux pour les lignites	455.767	470.662			455.767	470.662
Totaux généraux	19.909.894	21.403.049			19.909.894	21.403.049

(*) Les bassins dont les mines n'ont pas été exploitées dans l'année et les départements correspondants ont leurs noms en *italique*.

II. — Industrie sidérurgique.

PRODUCTION DES FONTES.

DÉPARTEMENTS	DÉSIGNATION de LA FONTE suivant la nature du combustible.	1886 — FONTES d'affinage.	1886 — FONTES de moulage ou moulée en 1re fusion.	1886 — PRODUCTION totale.	1887 — FONTES d'affinage.	1887 — FONTES de moulage ou moulée en 1re fusion.	1887 — PRODUCTION totale.
		tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Allier	Au coke	21.314	11.145	32.459	19.087	9.064	28.151
Ardèche	Au coke	26 292	7.339	33.631	34.187	12.957	47.144
Ardennes	Au coke	19.134	»	19.134	18.298	»	18.298
Ariège	Au coke	3.815	»	3.815	9.632	»	9.632
Aveyron	Au coke	8.070	900	8.970	6.746	»	6.746
Bouches-du-Rhône	Au coke	13.700	1.482	15.182	20.478	»	20.478
Cher	Au bois	835	»	4.510	»	»	4.590
	Mixte	»	3.675		»	4.590	
Dordogne	Au bois	800	»	800	730	»	730
Gard	Au coke	72.786	15.901	88.687	71.194	7.121	78.315
Gironde	Au bois	470	450	920	480	460	940
Isère	Au coke	6.022	»	6.290	13.064	18	13.307
	Au bois	229	39		210	15	
Landes	Au coke	29.652	6.281	42.210	43.105	4.905	53.535
	Au bois	3.845	2.432		3.846	1.679	
Loire	Au coke	22.484	115	22.599	29.798	122	29.920
Loire-Inférieure	Au coke	24.053	5.423	29.476	6.090	18.248	24 338
Lot-et-Garonne	Au coke	150	16.160	16.310	290	12.761	13.051
Marne (Haute-)	Au coke	24.825	14.416	42.939	31.843	27.258	63.148
	Mixte	»	3.698		»	4.047	
Meurthe-et-Moselle	Au coke	546.074	192.329	738.403	562.389	208.655	771.044
Meuse	Au coke	3.079	4.418	8.622	»	5.210	5.762
	Au bois	»	554		»	»	
	Mixte	»	571		»	552	
Nord	Au coke	191.290	24.870	216 160	198.522	24.794	223.316
Pas-de-Calais	Au coke	87.805	3.378	91.183	91.489	6.431	97.920
Pyrénées-Orientales	Au bois	»	»	»	4.022	»	4.022
Rhône	Au coke	17.290	»	17.290	8.624	»	8 624
Saône (Haute-)	Au bois	1.579	236	1.815	1.792	1.047	2.839
Saône-et-Loire	Au coke	75.129	31	75.160	55.001	»	55.001

RÉCAPITULATION.

Fonte — Au coke	1.192.973	304.188	1.497.161	1.219.837	337.544	1.557.381
Fonte — Au bois	7.758	3.711	11.469	11.080	3.201	14.281
Fonte — Mixte	»	7.944	7.944	»	9.189	9.189
Totaux	1.200.731	315.843	1.516.574	1.230.917	349.934	1.580.851
Augmentations				30.186	34.091	64.277

PRODUCTION DES FERS.

DÉPARTEMENTS.	MODE DE FABRICATION DU FER.	1886 RAILS.	1886 FERS marchands et spéciaux.	1886 TÔLES.	1886 PRODUCTION totale.	1887 RAILS.	1887 FERS marchands et spéciaux.	1887 TÔLES.	1887 PRODUCTION totale.
		tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Aisne	Puddlage	»	»	577	577	»	»	495	495
Allier	Puddlage	254	19.640	5.984	25.878	207	22.022	7.131	29.360
Ardennes	Puddlage	»	43.906	9.586	61.455	»	44 319	10.187	64.734
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	4.796	3.167		»	5.792	4.436	
Ariège	Puddlage	»	4.177	»	4.204	»	6.361	»	6.361
	Affinage au charbon de bois (foyers catalans)	»	27	»		»	»	»	
Aube	Puddlage	»	4.978	»	4.978	»	4.976	»	4.976
Aveyron	Puddlage	253	11.467	1.134	12.854	»	5.200	»	11.562
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	»	»		»	6.362	»	
Bouches-du-Rhône	Puddlage	»	200	»	679	»	188	»	750
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	479	»		»	562	»	
Charente	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	100	»	100	»	220	»	220
Cher	Affinage au charbon de bois	»	644	»	644	»	560	»	560
Corse	Affinage au charbon de bois	»	110	»	110	»	70	»	70
Côte-d'Or	Puddlage	»	6.935	15	8.833	»	5.700	367	7.706
	Affinage au charbon de bois	»	593	»		»	325	4	
	Réchauffage de vieux fers	»	790	500		»	1.090	220	
Côtes-du-Nord	Puddlage	»	730	»	3 025	»	835	»	4.570
	Réchauffage de vieux fers	»	2.295	»		»	3.735	»	

PRODUCTION DES FERS (*suite*).

DÉPARTEMENTS.	MODE DE FABRICATION DU FER.	1886				1887			
		RAILS.	FERS marchands et spéciaux	TÔLES.	PRODUCTION totale.	RAILS.	FERS marchands et spéciaux	TÔLES.	PRODUCTION totale.
		tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Dordogne	Puddlage	»	1.550	»	3.040	»	1.370	»	2.370
	Affinage au charbon de bois	»	1.490	»		»	630	»	
	Réchauffage de vieux fers	»	»	»		»	370	»	
Doubs	Puddlage	»	96	689	11.082	»	32	687	10.294
	Affinage au charbon de bois	»	5.520	277		»	5.054	208	
	Réchauffage de vieux fers	»	3 797	703		»	3.626	687	
Eure	Réchauffage de vieux fers	»	1.030	»	1.030	»	760	»	760
Gard	Puddlage	46	9.697	»	14.331	63	11.543	»	14.870
	Réchauffage de vieux fers et riblons	57	4.531	»		»	3 264	»	
Garonne (Haute-)	Affinage au charbon de bois	»	552	»	1.434	»	500	»	1.212
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	882	»		»	712	»	
Gironde	Affinage au charbon de bois	»	400	»	400	»	405	»	405
Ille-et-Vilaine	Réchauffage de vieux fers	»	147	»	147	»	109	»	109
Isère	Puddlage	»	2.360	»	5.055	»	2.655	38	5.155
	Réchauffage de vieux fers	»	2.695	»		»	2.462	»	
Jura	Puddlage	49	4.477	2.025	10.347	20	5.591	2.458	11.186
	Affinage au charbon de bois	»	215	117		»	115	49	
	Réchauffage de vieux fers	»	2.325	1.139		»	1.955	998	
Landes	Puddlage	»	1.054	»	3.039	»	782	»	2.986
	Affinage au charbon de bois	»	1.985	»		»	2.204	»	
Loir-et-Cher	Réchauffage de vieux fers	»	44	»	44	»	49	»	49
Loire	Puddlage	»	22.424	8.958	37.004	»	22.213	8.845	36.058
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	5.622	»		»	5.000	»	
Loire-Inférieure	Puddlage	»	4.570	896	10.251	»	4.526	675	10.816
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	4.785	»		»	5.615	»	
Lot-et-Garonne	Affinage au charbon de bois	»	»	»	»	»	32	»	32
Marne (Haute-)	Puddlage	»	65.782	4.249	70.031	»	53.915	3.593	61.581
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	»	»		»	4.073	»	
Meurthe-et-Moselle	Puddlage	»	31.366	7.323	38.689	»	33.110	8 295	41.405
Meuse	Puddlage	»	10.506	»	10.908	»	7.385	»	7.994
	Réchauffage de vieux fers	»	402	»		»	609	»	
Morbihan	Puddlage	»	»	762	2.389	»	»	»	»
	Réchauffage de vieux fers	»	»	1.627					
Nièvre	Puddlage	13	3.894	»	5.622	»	3.613	»	5.049
	Affinage au charbon de bois	»	1.222	389		»	1.111	279	
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	94	»		»	46	»	

Nord	Puddlage	194	231.096	39.110	289.049	29	221.106	35.165	286.840
	Rechauffage de vieux fers	»	17.969	680		»	21.673	8.867	
Oise	Puddlage	»	14.742	1.827	19.166	»	11.333	1.342	14.770
	Affinage au charbon de bois	»	801	466		»	393	342	
	Réchauffage de vieux fers	»	1.330	»		»	1.360	»	
Orne	Réchauffage de vieux fers	»	200	»	200	»	200	»	200
Pas-de-Calais	Puddlage	»	295	»	350	»	146	»	325
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	55	»		»	179	»	
Pyrénées-Orientales	Affinage au charbon de bois (foyers catalans)	»	215	»	215	»	174	»	174
Rhin (Haut-) (Territoire de Belfort)	Affinage au charbon de bois	»	400	»	400	»	170	»	170
Saône (Haute-)	Puddlage	»	»	69	995	»	»	»	1.082
	Affinage au charbon de bois	»	255	671		»	142	900	
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	»	»		»	»	40	
Saône-et-Loire	Puddlage	41	45.589	6 881	53.613	»	60.875	6.466	68.125
	Affinage au charbon de bois	»	2	1.100		»	2	782	
Sarthe	Affinage au charbon de bois	»	39	»	39	»	32	»	32
Savoie	Affinage au charbon de bois	»	10	»	10	»	5	»	5
Savoie (Haute-)	Puddlage	»	»	614	1.689	»	»	»	1.855
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	1.075	»		»	1.175	680	
Seine	Puddlage	»	1.743	»	43.650	»	2.018	»	47.645
	Réchauffage de vieux fers	»	41.907	»		»	45.597	»	
Seine-Inférieure	Réchauffage de vieux fers	»	557	»	557	»	569	»	569
Seine-et-Oise	Réchauffage de vieux fers	»	2.719	»	2.719	»	3.311	»	3.311
Somme	Puddlage	»	913	»	2.162	»	814	»	2.526
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	1.249	»		»	1.712	»	
Tarn	Puddlage	»	1.542	»	1.542	»	888	»	1.216
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	»	»		»	328	»	
Vosges	Affinage au charbon de bois	»	55	1.950	2.005	»	47	1.660	1.707
Yonne	Réchauffage de vieux fers	»	15	»	15	»	13	»	13

RÉCAPITULATION.

Fer	Puddlé	850	545.729	90.699	637.278	319	533.546	85.744	619.609
	Affiné au charbon de bois	»	14.435	4.970	19.405	»	11.971	4.224	16.195
	Obtenu par réchauffage de vieux fers et riblons	57	102.000	7.816	109.873	»	122.528	15.928	138.456
	Totaux	907	662.164	103.485	766.556	319	668.045	105.896	774.260
	Diminution					588	»	»	»
	Augmentations					»	5.881	2.411	7.704

OBSERVATION. — Les fers bruts ou massiaux transformés en produits marchands dans des départements autres que ceux où ils ont été fabriqués ne figurent pas sur le tableau, afin d'éviter un double emploi.

PRODUCTION DES ACIERS.

DÉPARTEMENTS.	MODE DE FABRICATION DE L'ACIER.	1886 RAILS.	1886 ACIERS marchands.	1886 TÔLES.	1886 PRODUCTION totale.	1887 RAILS.	1887 ACIERS marchands.	1887 TÔLES.	1887 PRODUCTION totale.
		tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Aisne	Fusion au foyer Bessemer	»	»	307	307	»	»	479	479
	Fusion au foyer Bessemer	50	»	»		100	»	»	
	Fusion au four Siemens-Martin	»	5.120	»		»	7.115	»	
Allier	Puddlage	»	443	1.247	7.010	»	406	3.603	11.527
	Cémentation	»	»	»		»	13	»	
	Fusion au creuset	»	150	»		»	290	»	
	Fusion au foyer Bessemer	»	5.664	6.945		»	6.675	8.136	
	Fusion au four Siemens-Martin	»	»	2.625		»	»	2.900	
Ardennes	Cémentation	»	16	»	15.574	»	6	»	18.208
	Fusion au creuset	»	43	5		»	35	»	
	Réchauffage de vieil acier	»	27	249		»	11	445	
	Fusion au four Siemens-Martin	»	990	»		»	2.284	»	
Ariège	Puddlage	»	653	»	1.860	»	965	»	3.496
	Cémentation	»	184	»		»	165	»	
	Fusion au creuset	»	33	»		»	82	»	
Aube	Fusion au foyer Bessemer	»	2.679	»	2.679	»	2.980	»	2.980
Côte-d'Or	Fusion au foyer Bessemer	»	1.155	40	1.480	»	1.643	110	2.054
	Fusion au four Siemens-Martin	»	»	»		»	42	15	
	Affinage au charbon de bois	»	150	25		»	80	14	
	Cémentation	»	»	»		»	85	»	
	Fusion au creuset	»	110	»		»	65	»	
Côtes-du-Nord	Puddlage	»	9	»	13	»	24	»	24
	Cémentation	»	4	»		»	»	»	
Doubs	Fusion au foyer Bessemer	»	728	936	1.664	»	»	»	1.702
	Puddlage, affinage au charbon de bois	»	»	»		»	542	1.160	
Gard	Fusion au foyer Bessemer	32.532	1.423	»	50.771	24 136	968	3	40.698
	Fusion au four Siemens-Martin	10.903	5.623	290		8.073	7.506	12	
Garonne (Haute-)	Cémentation	»	47	»	47	»	»	»	»
Isère	Fusion au four Siemens-Martin	»	1.939	»	4.378	»	1.929	»	4.321
	Puddlage	»	1.577	»		»	1.862	»	
	Cémentation	»	323	»		»	210	»	
	Fusion au creuset	»	539	»		»	330	»	
Jura	Fusion au foyer Bessemer	»	671	333	1.004	»	3.342	972	4.314
Landes	Fusion au foyer Bessemer	26.190	»	»	26.190	25.508	»	1.380	28.586
	Fusion au four Siemens-Martin	»	»	»		»	»	1.698	
Loire	Fusion au four Siemens-Martin	1.115	19.127	8.427	45.361	804	23.806	10 306	53.482
	Puddlage, affinage au charbon de bois	»	3.370	»		»	3.009	124	
	Cémentation	»	774	»		»	95	»	
	Fusion au creuset	»	4.434	105		»	5.475	»	
	Réchauffage de vieil acier	»	[illegible]	»		»	[illegible]	181	

Marne (Haute-)	Fusion au foyer Bessemer	»	3.529	386	3.915	»	7.973	[illegible]	[illegible]
	Fusion au four Siemens-Martin	»	»	»		»	580	»	
Meurthe-et-Moselle	Fusion au foyer Bessemer (procédé Thomas)	31.026	4.073	12	(*) 37.331	25.327	8 365	2.207	(*) 36.580
	Puddlage	»	915	581		»	352	246	
	Fusion au creuset	»	124	»		»	23	»	
Meuse	Fusion au foyer Bessemer (procédé Thomas)	»	1.004	»	4.565	»	1.679	»	5.558
	Fusion au four Siemens-Martin	»	3.561	»		»	3.879	»	
Morbihan	Fusion au four Siemens-Martin	»	»	5 423	5.423	»	»	10.250	10.250
Nièvre	Fusion au four Siemens-Martin	21	3.279	483	3.792	»	6.583	656	7.807
	Puddlage	»	»	»		»	535	6	
	Fusion au creuset	»	6	3		»	27	»	
Nord	Fusion au foyer Bessemer	44.389	17.328	2.923	70.224	48.576	28.587	4.663	87.630
	Fusion au four Siemens-Martin	4 671	406	324		4.562	564	517	
	Cémentation	»	23	»		»	»	»	
	Fusion au creuset	»	160	»		»	161	»	
Oise	Fusion au four Siemens-Martin	»	112	1.462	1.574	»	150	1.102	1.252
Pas-de-Calais	Fusion au foyer Bessemer	60.762	»	»	60.762	61.462	»	»	61.462
Rhin (Haut-) (Territoire de Belfort)	Fusion au four Siemens-Martin	»	2.500	»	2.500	»	2.700	»	2.700
Saône-et-Loire	Fusion au foyer Bessemer	27.624	3.665	6.665	54.871	3.934	8.975	8.526	45.576
	Fusion au four Siemens-Martin	»	11.462	5.455		»	13.814	6.785	
	Réchauffage de vieil acier	»	»	»		»	70	3 472	
Savoie	Fusion au foyer Bessemer	»	»	»	83	»	39	»	83
	Fusion au four Siemens-Martin	»	83	»		»	44	»	
Seine	Fusion au foyer Bessemer	»	570	»	1.065	»	616	»	1.230
	Fusion au four Siemens-Martin	»	419	»		»	614	»	
	Puddlage	»	76	»		»	»	»	
Tarn	Puddlage	»	791	»	1.604	»	784	»	1.715
	Cémentation	»	141	»		»	245	»	
	Fusion au creuset	»	672	»		»	686	»	

RÉCAPITULATION.

Acier	Fondu au foyer Bessemer	237.940	43.678	18.547	300.165	189.043	71.842	27.143	288.028
	Fondu au four Siemens-Martin	16.710	57.218	27.478	101.406	13.439	74.921	38.395	126.755
	Puddlé et de forge	»	7.984	1.853	9.837	»	8.559	5.670	14.229
	Cémenté	»	1.512	»	1.512	»	809	»	809
	Fondu au creuset	»	6.271	113	6.384	»	7.174	»	7.174
	Obtenu par réchauffage de vieil acier	»	8.036	249	8.285	»	9.763	4.098	13.861
	Totaux	254 650	124.699	48.240	427.589	202.482	173.068	75.306	450.856
	Diminution					52.168	»	»	»
	Augmentations					»	48.369	27.066	23.267

(*) En sus de ces productions d'acier ouvré, il a été fabriqué dans le département de Meurthe-et-Moselle, en 1886, 59.750 tonnes, et en 1887, 91.081 ton. de lingots, blooms et billettes, qui ont été livrés à des usines situées dans d'autres départements pour être transformés en produits marchands.

OBSERVATION. — La production annuelle de 1887, indiquée ci-dessus, ne concorde pas avec le total que donnent les chiffres des deux semestres, ceux du premier semestre ayant dû être modifiés depuis leur publication.

RAPPORT

SUR

L'EXPLOSION DE LA CHAUDIÈRE DU PONTON-GRUE

KÉBIR

DANS LE PORT DE PHILIPPEVILLE (ALGÉRIE)

Par M. MICHEL LÉVY, ingénieur en chef des mines.

Le 2 août 1886, le ponton-grue « Kébir » a fait explosion dans le port de Philippeville; trois hommes ont été tués, un blessé grièvement, trois ont reçu des blessures légères. Les dégâts matériels sont assez considérables.

M. l'ingénieur des mines Jacob a rendu compte de cet accident.

Description du bateau. — La chaudière, placée à l'arrière à gauche, latéralement et parallèlement à l'axe du bateau, actionnait un treuil à vapeur destiné à soulever des blocs d'enrochement. La machine était située en avant de la chaudière, dont le foyer était également tourné vers l'avant.

Une bâche à eau douce, servant à l'alimentation, occupait, par rapport à l'axe du bateau, une position symétrique de celle de la chaudière. Toute cette installation était extérieure et assise sur le pont du ponton.

Description de la chaudière. — La chaudière, cylin-

drique, horizontale, à foyer intérieur et retour de flammes, tubulaire, comportait à l'arrière une boîte à feu à fond plat, entretoisé avec le fond plat arrière fermant l'enveloppe extérieure.

A l'avant, la boîte à fumée était limitée par la plaque tubulaire dans laquelle s'ouvrait le gueulard circulaire du foyer.

Les dimensions principales sont les suivantes :

	Diamètre.	Longueur.	Épaisseur.
	mètr.	mètr.	mm.
Corps cylindrique	1,300	2,700	»
Foyer	0,700	2,000	»
Fond plat de la boîte à feu	0,950	»	»
Id. arrière extérieur	1,300	»	12,5

C'est le fond plat arrière qui s'est rompu en pleine tôle; il était embouti sur ses bords et rivé sur le corps cylindrique; sa consolidation consistait en deux tirants supérieurs le reliant à la plaque tubulaire avant, et en une série d'entretoises en fer de 18 millimètres de diamètre, fixées sur le fond plat de la boîte à feu et espacées, d'axe en axe, de 20 centimètres.

Origine, épreuves, réparations. — La chaudière date de juillet 1876; elle a été construite par MM. Courtois, Danegon et Cie, à Marseille; elle n'a, depuis cette époque, subi aucune réparation. Sa situation sur un ponton maritime l'a soustraite à toute surveillance administrative et elle n'était pas même déclarée. Elle était munie de tous les appareils de sûreté réglementaires, et aucune circonstance ne permet de supposer que ces appareils aient été faussés; la chaudière suffisait largement à la production de vapeur nécessaire.

Capacité	2^{m3},200
Surface de chauffe	10^{m2},50
Timbre	5^{kg}
Produit caractéristique	127

Circonstances qui ont accompagné l'accident. — Le 2 août, vers quatre heures un quart de l'après-midi, un bloc venait d'être posé provisoirement, et une réparation au crochet de la chaîne avait nécessité un arrêt de quelques minutes, lorsque l'explosion se produisit avant toute reprise du travail.

Le fond plat arrière fut projeté postérieurement, à peu près dans l'axe de la chaudière, à environ 70 mètres de distance. Le reste du générateur, lancé vers l'avant, mit en menus morceaux la machine et les paliers de gauche du treuil, ricocha sur une des bigues, coula le canot du scaphandrier et tomba dans la mer à 10 mètres de l'avant.

Les dégâts sont donc strictement limités au parcours des débris suivant l'axe de la chaudière; plusieurs ouvriers, stationnant sur la droite du bateau, près de la bâche à eau, ont été épargnés.

Les victimes, trois tués, quatre blessés, dont un grièvement, se trouvaient à l'avant, sur le parcours des débris.

Examen des débris. — M. l'ingénieur des mines Jacob, chargé de l'enquête judiciaire, a fait retirer de la mer les principaux débris; il constate que la cassure du fond plat arrière, qui a cédé, suit régulièrement en pleine tôle l'emboutissage périphérique. Les tirants et leurs écrous ont résisté; ces derniers ont passé à travers la tôle en l'enfonçant de force. Toutes les entretoises sont rompues (voir *fig.* 1, 2, 3 et 14, Pl. IV).

L'oxydation, due à l'eau de mer, empêche de constater si des cassures anciennes préexistaient; mais la tôle du fond plat et le corps des entretoises étaient profondément corrodés.

Les corrosions du fond plat sont surtout intérieures; elles suivent principalement la ligne de rivets de jonc-

tion avec le corps cylindrique et atteignent une profondeur de 2 à 5 millimètres (épaisseur primitive : $12^{mm},5$).

Les entretoises sont principalement rongées aux abords de leur jonction avec les tôles planes ; de 18 millimètres de diamètre elles tombent à 8, 7 et même 6 millimètres (voir *fig.* 4 à 13, Pl. IV).

La cassure de la tôle dénote une structure feuilletée, et, d'après M. Jacob, la feuille en question a dû être primitivement mal soudée.

Des essais par traction, faits aux ateliers des chemins de fer Paris-Lyon-Méditerranée sur des éprouvettes de 10 centimètres seulement de longueur utile, ont donné les résultats suivants :

	Résistance à la rupture.	Limite d'élasticité.	Allongement.
	kilogr.	kilogr.	p. 100
En long	37,6	20,5	14
En travers	28,7	18,4	5

Ces résultats sont meilleurs, dit encore M. Jacob, qu'on n'aurait pu l'espérer à première vue.

La formule, généralement adoptée pour les foyers de locomotive, amène au résultat suivant :

$$\text{Pour } l = 16 \frac{d}{\sqrt{P}}$$

l'espacement des entretoises (supposées en cuivre) n'aurait pas dû dépasser 13 centimètres. En supposant que les entretoises supportent à elles seules tout l'effort du rectangle qu'elles consolident, et en fixant leur effort normal à 6 kilogrammes par millimètre carré, on trouve que ce carré n'aurait pas dû dépasser $17^{cm},4$ de côté. Les entretoises étaient donc primitivement un peu faibles ou trop espacées, puisque la distance d'axe en axe était de 20 centimètres.

Quant aux corrosions intérieures, M. Jacob fait remarquer que l'eau d'alimentation était très pure, qu'il paraît

difficile de recourir à l'hypothèse d'actions thermo-électriques; enfin que l'appareil travaillait d'une façon intermittente, ce qui constitue une des conditions connues d'usure relativement rapide par oxydation.

Les conclusions de M. l'ingénieur ordinaire sont que l'explosion est due à un affaiblissement de la tôle du fond; le constructeur a employé une tôle mal soudée et des entretoises trop faibles; mais ces raisons sont insuffisantes pour mettre sa responsabilité en cause.

Quant à l'entrepreneur, il n'a commis aucune contravention; car les appareils de ce genre ne sont soumis à aucune surveillance préventive, comme il appert d'un arrêt de la Cour de cassation du 29 octobre 1885.

Il y a lieu d'ajouter que les visites des agents d'un service de surveillance n'auraient pas permis de constater les dangers résultant de l'usure des entretoises et du fond plat, et en résumé il n'y a pas lieu d'intenter de poursuites contre l'entrepreneur.

Avis de l'ingénieur en chef. — Pour M. l'ingénieur en chef Pouyanne, l'explosion est uniquement due à l'usure des entretoises; leur rupture a amené sur le fond plat une charge brusque, à laquelle il n'a pu résister.

Il y a lieu d'émettre le vœu que les appareils de ce genre soient soumis à la réglementation des chaudières motrices de bateaux. C'est, d'ailleurs, une disposition qui figure dans le projet de décret actuellement à l'étude sur la navigation maritime.

Avis du rapporteur. — L'explosion du 2 août 1886 montre une fois de plus le danger des fonds plats, lorsqu'ils sont insuffisamment consolidés et mal entretenus.

L'insuffisance de consolidation résulte du diamètre relativement faible (18 millimètres) des entretoises, de leur espacement un peu trop accentué (20 centimètres), et, en

RÉCAPITULATION.

Fonte — Au coke	1.192.973	304.188	1.497.161	1.219.837	327.544	1.557.381
Fonte — Au bois	7.758	3.711	11.469	11.080	3.201	14.281
Fonte — Mixte	»	7.944	7.944	»	9.189	9.189
Totaux	1.200.731	315.843	1.516.574	1.230.917	349.934	1.580.851
Augmentations				30.186	34.091	64.277

PRODUCTION DES FERS.

DÉPARTEMENTS.	MODE DE FABRICATION DU FER.	1886 RAILS.	1886 FERS marchands et spéciaux.	1886 TÔLES.	1886 PRODUCTION totale.	1887 RAILS.	1887 FERS marchands et spéciaux.	1887 TÔLES.	1887 PRODUCTION totale.
		tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Aisne	Puddlage	»	»	577	577	»	»	495	495
Allier	Puddlage	254	19.640	5.984	25.878	207	22.022	7.131	29.360
Ardennes	Puddlage	»	43.906	9.586	61.455	»	44.319	10.187	64.734
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	4.796	3.167		»	5.792	4.436	
Ariège	Puddlage	»	4.177	»	4.204	»	6.361	»	6.361
	Affinage au charbon de bois (foyers catalans)	»	27	»		»	»	»	
Aube	Puddlage	»	4.978	»	4.978	»	4.976	»	4.976
Aveyron	Puddlage	253	11.467	1.134	12.854	»	5.200	»	11.562
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	»	»		»	6.362	»	
Bouches-du-Rhône	Puddlage	»	200	»	679	»	188	»	750
	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	479	»		»	562	»	
Charente	Réchauffage de vieux fers et riblons	»	100	»	100	»	220	»	220
Cher	Affinage au charbon de bois	»	644	»	644	»	560	»	560
Corse	Affinage au charbon de bois	»	110	»	110	»	70	»	70
Côte-d'Or	Puddlage	»	6.935	15	8.833	»	5.700	367	7.706
	Affinage au charbon de bois	»	593	»		»	325	4	
	Réchauffage de vieux fers	»	790	500		»	1.090	220	
Côtes-du-Nord	Puddlage	»	730	»	3 025	»	835	»	4.570
	Réchauffage de vieux fers	»	2.295	»		»	3.735	»	

relatif à l'explosion du « Tape-dur », la Commission centrale estime qu'il convient d'insérer un extrait du présent rapport dans les *Annales des Mines* et dans celles des *Ponts et Chaussées*, et d'appeler ainsi l'attention des constructeurs sur la nécessité de consolider efficacement les fonds plats et sur l'utilité d'employer, à cet effet, des entretoises perforées.

L'Ingénieur en chef des mines, Rapporteur.
Signé : MICHEL LÉVY.

Avis de la Commission centrale des machines à vapeur.

La Commission, dans sa séance du 17 mai 1887, après avoir entendu l'exposé, les observations et les conclusions qui précèdent et en avoir délibéré, adopte l'avis proposé par le rapporteur.

NOTE

SUR

L'AVANTAGE DE LA CARBONISATION SUR PLACE

DANS LES ACIÉRIES

Par M. Jean REY, ingénieur civil des mines.

I. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

L'utilisation complète de la chaleur dans les grandes usines métallurgiques modernes est de plus en plus l'objet des préoccupations et des recherches des ingénieurs et des métallurgistes.

Le développement de la production, l'accroissement de la concurrence et l'abaissement correspondant des prix de vente imposent presque partout une économie plus stricte des matières premières et, surtout, la diminution de la consommation du charbon qui est, jusqu'ici, la principale source d'énergie mécanique.

Aussi les efforts, faits en vue de diminuer les pertes d'énergie, ont porté principalement sur l'utilisation des calories contenues dans les gaz chauds qui s'échappent des appareils d'élaboration des métaux. Dans cet ordre d'idées, le coke étant presque partout employé en Europe pour la fabrication de la fonte, tandis qu'en Amérique on se sert directement du charbon, il a paru naturel de chercher à utiliser les matières volatiles provenant de

la houille, qu'il faut distiller, et dont la combustion est une source importante de chaleur.

A de rares exceptions près, dans les ateliers de carbonisation établis près des mines, on laisse le plus souvent s'échapper ces gaz combustibles. On a donc transporté la fabrication du coke de la mine à l'usine même, en y établissant les fours à coke, et cette solution, malgré les critiques dont elle a été l'objet, paraît se généraliser de plus en plus, surtout pour les aciéries qui ne comprennent pas d'atelier de puddlage.

Il nous a paru intéressant de rechercher quelle était l'influence de cette disposition sur le prix de revient des matières fabriquées, en montrant qu'elle procure une économie notable, d'autant plus élevée que l'usine est plus éloignée du bassin houiller qui la dessert.

Nous avons choisi comme type la grande fabrication des rails d'acier par le procédé Bessemer ; et, pour fixer les points de comparaison, nous avons supposé deux aciéries, placées dans les mêmes conditions, outillées d'une façon identique et situées à la même distance d'un bassin houiller qui peut les alimenter de charbon et de coke. Cette supposition se rapproche, comme l'on sait, de la réalité pour les grands districts métallurgiques où, par suite de la concurrence et du nivellement des prix, les conditions de fabrication tendent à s'égaliser de plus en plus.

Nous admettons, en outre, que les hauts fourneaux de ces aciéries, en produisant la fonte qui leur est nécessaire, ne fournissent pas une quantité de gaz combustibles suffisante à la création de la force motrice.

C'est, en effet, le cas le plus ordinaire dans les forges où il n'y a pas plus de trois à quatre hauts fourneaux en feu. Au delà de ce chiffre, il est vrai, on peut marcher quelquefois sans consommation supplémentaire de combustible.

Nous croyons, cependant, que la tendance générale à diminuer le nombre des hauts fourneaux, en modifiant leurs dimensions et leur profil pour augmenter leur effet utile et abaisser leur consommation, rendra bientôt insuffisante la production des gaz utilisables, aussi bien pour les grandes aciéries que pour celles de consistance moyenne.

Nous estimons donc nous placer dans le cas général en calculant qu'il faudra, par tonne de rails produite — ce qui équivaut à transformer 1 tonne de fonte en 1 tonne de rails confectionnés (négligeant le déchet qui repasse au Bessemer), — dépenser une *quantité de chaleur* que nous appellerons Q. Cette quantité sera en excès sur la chaleur que fournissent les hauts fourneaux et, jointe à celle-ci, elle représentera le total nécessaire aux machines soufflantes, à la forge, au finissage, au service des hauts fourneaux, aux pompes, etc.

II. — ÉTABLISSEMENT DES FORMULES.

Désignons par :

p le poids du coke nécessaire à la production de 1 tonne de fonte;

m la proportion de coke que fournit 1 tonne de la houille employée;

n la proportion de matières volatiles par tonne de houille;

q la quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1 unité en poids de houille;

q_1 la quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1 unité en poids des matières volatiles obtenues dans la fabrication du coke;

d le déchet total par unité, en menus, que subit le coke au moment du défournement et pendant le transport;

d' le déchet au défournement qui, pour de faibles parcours, peut égaler ou même dépasser le déchet résultant du transport.

Il n'y a pas lieu de tenir compte d'un déchet sur la houille résultant du transport. On pourra toujours, à moins qu'on ne la laisse séjourner trop longtemps à l'air, utiliser son menu, soit dans les fours à coke, si l'usine effectue la carbonisation, soit dans les fours à réchauffer.

Ceci posé, en désignant par **A** l'usine qui ne carbonise pas sur place et achète le coke nécessaire à ses hauts fourneaux, et par **B** l'usine qui le fabrique elle-même et ne fait venir que du charbon, nous allons chercher :

1° Quels sont les poids respectifs de combustible que ces deux aciéries devront se procurer, ces poids étant rapportés à la tonne de fonte ou de rails produite ?

2° Quelle est la valeur du combustible consommé respectivement dans les deux usines ?

1° Poids du combustible consommé.

Usine A. Poids du coke. — On dépense p de coke par tonne de fonte et ce coke, acheté à la mine, ne subit que le déchet résultant du transport.

Ce déchet est donc $d - d'$ par unité de poids, soit, pour le poids p, $p(d - d')$. Un poids p à la mine ne représente plus à l'usine que

$$p - p(d - d') = p(1 - d + d') \text{ de coke utilisable.}$$

Il faut donc pour consommer un poids p acheter un poids x donné par la proportion :

$$\frac{x}{p} = \frac{p}{p(1 - d + d')}, \quad x = \frac{p}{1 - d + d'}.$$

Poids de houille nécessaire à la force motrice. — En excès sur la chaleur des hauts fourneaux, il faut produire Q calories ; on dépensera donc pour cet objet

$$\frac{Q}{q} \text{ unités de charbon.}$$

Le poids total de combustible à transporter pour l'usine A sera donc

$$(1) \qquad P_A = \frac{Q}{q} + \frac{p}{1 - d + d'}.$$

Usine B. Poids de houille nécessaire à la carbonisation. — Le coke étant consommé sur place ne subit que le déchet au défournement, ce déchet est d'. Un poids p de coke produit ne fournit donc que :

$$p - pd' = p(1 - d') \text{ de coke utilisable.}$$

Il faudra donc fabriquer un poids y de coke donné par la proportion :

$$\frac{y}{p} = \frac{p}{p(1 - d')}, \quad y = \frac{p}{1 - d'}.$$

L'unité de poids de houille fournissant m de coke, le poids Y de houille à carboniser sera donc :

$$Y = \frac{\frac{p}{1 - d'}}{m} = \frac{p}{m(1 - d')}.$$

Poids de houille nécessaire à la force motrice. — L'unité de poids de houille fournissant n de matières volatiles, Y en contiendra Yn, qui dégageront en brûlant Ynq_1 calories, à déduire du total nécessaire Q. Il restera donc à produire $Q - Ynq_1$ calories, en brûlant :

$$\frac{Q - Ynq_1}{q} \text{ unités de houille,}$$

soit,

$$\frac{Q}{q} - \frac{n}{m} \frac{p}{1 - d'} \frac{q_1}{q}.$$

Le poids total de charbon à transporter pour l'usine B sera donc :

$$(2) \qquad P_B = \frac{Q}{q} + \frac{p}{m(1 - d')} - \frac{n}{m} \frac{p}{1 - d'} \frac{q_1}{q}.$$

La comparaison des deux expressions (1) et (2) nous

montre qu'en général on a :

$$P_A > P_B.$$

Formons la différence $P_A - P_B$:

$$P_A - P_B = \frac{p}{1-d+d'} + \frac{n}{m}\frac{p}{1-d'}\frac{q_1}{q} - \frac{p}{m(1-d')},$$

posons $\frac{q_1}{q} = \alpha$, la formule devient

$$(3) \qquad P_A - P_B = p\left[\frac{1}{1-d+d'} + \frac{\alpha n - 1}{m(1-d')}\right].$$

Pour étudier l'expression (3) et chercher son signe, il suffit d'étudier la quantité renfermée dans la parenthèse, le nombre p étant forcément positif. Or cette quantité peut être considérée comme une relation entre le rapport α et les nombres m et n, dont les valeurs fournies par l'expérience varient avec la nature des houilles. Cette relation peut donc se traduire par une courbe dont l'étude permet de déterminer le signe de la parenthèse.

En remarquant que l'on a sensiblement :

$$m + n = 1,$$

l'expression qu'il faut égaler à 0 peut s'écrire :

$$\frac{1}{1-d+d'} + \frac{\alpha(1-m)-1}{m(1-d')} = 0.$$

Comme l'on a toujours

$$d < 1 \quad \text{et} \quad d' < 1,$$

par conséquent

$$1 - d + d' > 0$$

et

$$m(1-d') > 0,$$

on peut chasser les dénominateurs, ce qui donne

$$-\alpha m(1-d+d') + m(1-d') + \alpha(1-d+d') - (1-d+d') = 0.$$

Posons :

$$1 - d + d' = a > 0,$$
$$1 - d' = b > 0,$$

cette équation devient :

$$(4) \qquad -a\alpha m + bm + a\alpha - a = 0.$$

Elle représente, en prenant α comme ordonnée et m comme abscisse, une hyperbole équilatère ayant ses asymptotes parallèles aux axes.

Les asymptotes sont données par les valeurs :

$$b - a\alpha_1 = 0, \quad \alpha_1 = \frac{b}{a} = \frac{1-d'}{1-d+d'} = 1 + \frac{d-2d'}{1-d+d'}.$$

En général, on a $d > 2d'$ ou $d' < \frac{d}{2}$, c'est-à-dire que le déchet au défournement atteint au maximum la moitié du déchet total.

On a donc pour l'asymptote horizontale :

$$\alpha_1 = \mathrm{OB} \geqq 1.$$

Pour l'asymptote verticale :

$$a - am_1 = 0, \quad m_1 = \mathrm{OA} = 1.$$

Les points C et D où la courbe coupe les axes de coordonnées s'obtiennent facilement :

Sur l'axe des m on a :

$$\mathrm{OC} = \frac{a}{b} = \frac{1-d+d'}{1-d'} = 1 - \frac{d-2d'}{1-d'},$$

d'où

$$\mathrm{OC} \leqq 1.$$

Sur l'axe des α,

$$\mathrm{OD} = \frac{a}{a} = 1.$$

La courbe présente la disposition indiquée *fig.* 15, Pl. IV.

Comme l'on a toujours $m < 1$, la portion CD de la courbe pourrait seule satisfaire à la relation (4), mais, dans cette portion, α ne varie qu'entre 0 et 1.

Or, la *valeur de* α ou celle du rapport $\frac{q_1}{q}$ est toujours supérieure ou au moins égale à l'unité. La chaleur de combustion q_1 de 1^{kg} du gaz de la houille, mélange de formène et d'hydrogène, est, en effet, de 12 à 13.000 calories, tandis que q représente au plus 9.000 calories (*). La valeur de α est donc en général égale à $\frac{12}{9} = 1,3$ et toujours supérieure à l'unité.

Il en résulte qu'aucun point de la courbe n'est compatible avec les conditions du problème et que la relation (4) n'est jamais satisfaite.

Les seuls points du plan qui rentrent dans les données de la question sont compris dans un rectangle limité aux droites $O\alpha$ et AA′ à cause de $m<1$ et aux droites DD′ et KK′ à cause de $1<\alpha\leqq 1,3$.

Les coordonnées de ces points rendent l'expression (4) *positive.*

Si l'on y remplace, en effet, α par une quantité plus grande $\alpha+\beta$ avec $\beta>0$, pour la même abscisse m, on obtient :

$$-a(\alpha+\beta)m+bm+a(\alpha+\beta)-a=-a\alpha m+bm+a\alpha-a+a\beta(1-m),$$

le point (αm) étant pris sur la courbe, cette expression se réduit à

$$a\beta(1-m)>0.$$

Tous les points P compris dans le rectangle précédent rendent donc l'expression (4) positive, et ce sont les

(*) Le chiffre de 9.000 calories est exagéré, ce serait celui du carbone pur. Pour des houilles moyennes, le chiffres de 7.500 n'est guère dépassé. Dans ce cas, la valeur de α atteindrait

$$\frac{12}{7,5}=1,6$$

seuls qui satisfassent à la question ; on a donc toujours

$$P_A - P_B > 0$$

et l'on en conclut que le *poids de combustible à transporter pour l'usine A, qui n'effectue pas la carbonisation, est supérieur au poids nécessaire à l'usine B, qui fabrique son coke sur place.*

2° Valeur du combustible consommé.

Soient

- a le prix de la tonne de houille;
- b le prix de la tonne de coke;
- f les frais de fabrication de 1 tonne de coke.

Nous supposons que ces frais sont les mêmes à l'usine qu'à la mine ; ils comprennent, outre les frais spéciaux, l'intérêt et l'amortissement du capital de premier établissement des fours à coke. Nous ne tenons pas compte dans notre calcul des frais de transport supplémentaires du combustible destiné au chauffage des fours à coke à l'usine B. C'est là une erreur minime compensée en grande partie par l'utilisation des déchets de coke, qui n'est pas possible à la mine.

Usine A. — L'usine A consomme $\frac{p}{1-d+d'}$ de coke et $\frac{Q}{q}$ de houille. La valeur V_A de ce combustible est donc :

$$V_A = \frac{p}{1-d+d'}\, b + \frac{Q}{q}\, a.$$

Usine B. — L'usine B consomme p de coke, et, d'après (2) $\frac{Q}{q} - \frac{n}{m}\frac{p}{1-d'}\,\alpha$ de houille. La valeur V_B de ce combustible est donc :

$$V_B = pb + \left(\frac{Q}{q} - \frac{n}{m}\frac{p}{1-d'}\,\alpha\right)a.$$

En formant la différence $V_A - V_B$, nous arrivons à l'expression :

$$(5) \qquad V_A - V_B = p\left(\frac{b}{1-d+d'} - b + \frac{n}{m}\frac{a\alpha}{1-d'}\right).$$

La relation qui lie la valeur b du coke au prix a de la houille permet d'obtenir une forme plus simple.

L'unité de houille rendant m de coke avec un déchet d' au défournement, le rendement sera en réalité $m(1-d')$.

Le poids de houille nécessaire pour obtenir l'unité de poids de coke sera donc $\frac{1}{m(1-d')}$ et sa valeur $\frac{a}{m(1-d')}$; en y ajoutant les frais de fabrication f, on arrive à la formule :

$$(6) \qquad b = f + \frac{a}{m(1-d')}.$$

Éliminant a entre (5) et (6), on obtient :

$$(7) \qquad V_A - V_B = p\left[b\left(\frac{1}{1-d+d'} + n\alpha - 1\right) - fn\alpha\right].$$

Sous cette forme, on voit que la différence en faveur de l'usine B croît avec le *poids du coke employé au haut fourneau*, *le prix de ce coke et la diminution du déchet de fabrication du coke au défournement*. Au contraire, cette différence diminue *à mesure que les frais de fabrication du coke augmentent*, ce qu'il était facile de prévoir *à priori*.

III. — APPLICATION DES FORMULES.

Pour appliquer la théorie précédente à un exemple, nous supposerons deux aciéries outillées d'une façon identique et placées à 100 kilomètres d'un bassin houiller.

Nous prendrons pour les différents coefficients les va-

leurs suivantes :

$p = 1^{\tau}$ { chiffre au-dessous duquel on descend rarement dans la pratique;

$m = 0{,}75$, $n = 0{,}20$, $\frac{q_1}{q} = \alpha = 1{,}3$ } correspondant à de bonnes houilles moyennes;

$a = 7^{f}{,}50$, $f = 2$ } prix à la mine;

$d' = 0{,}03$, $= 0{,}04$ } chiffres que l'on peut considérer comme limites pratiques.

Nous appliquerons les formules aux trois cas suivants :

1°	$d = 0{,}06$	$d' = 0{,}03$
2°	$d = 0{,}08$	$d' = 0{,}03$
3°	$d = 0{,}10$	$d' = 0{,}04$

Le dernier cas n'est point exceptionnel, un déchet total de 10 p. 100 sur le coke étant même assez fréquent pour les cokes friables.

Excès de combustible à transporter pour l'usine A. — Il est donné par la formule (3) :

1°	$P_A - P_B = 0^{\tau}{,}013$
2°	$P_A - P_B = 0^{\tau}{,}035$
3°	$P_A - P_B = 0_{\tau}{,}035$

En estimant à 5 centimes le prix de la tonne kilométrique, chaque tonne de rails sera donc grevée pour l'usine A des *frais de transport supplémentaires suivants :*

1°	$0^{\tau}{,}013 \times 0^{f}{,}05 \times 100^{km}$	$= 0^{f}{,}065$
2°	$0{,}035 \times 5$	$= 0^{f}{,}175$
3°	$0{,}035 \times 5$	$= 0^{f}{,}175$

Excès de valeur du combustible consommé pour l'usine A. — Les formules (6) et (7) permettent de le calculer facilement :

1°	$b = 12^f,30$	$V_A - V_B = 3^f,05$
2°	$b = 12^f,30$	$V_A - V_B = 3^f,33$
3°	$b = 12^f,41$	$V_A - V_B = 3^f,50$

Avantage total pour le prix de revient de l'usine B :

1°	$3^f,05 + 0^f,065 = 3^f,11$
2°	$3^f,33 + 0^f,175 = 3^f,50$
3°	$3^f,50 + 0^f,175 = 3^f,67$

CONCLUSION.

Les chiffres précédents montrent que, dans les conditions que nous avons supposées, il y aurait un avantage sérieux à carboniser sur place.

Si l'on tient compte, en effet, de la concurrence redoutable des divers centres de production et de la faiblesse du prix de vente actuel de l'acier, une telle réduction du prix de revient comprise entre 3 francs et $3^f,50$ par tonne n'est point à dédaigner et elle explique la tendance qu'ont les nouvelles aciéries à fabriquer leur coke elles-mêmes.

Nous ne voudrions pas affirmer cependant qu'en toute circonstance l'introduction de cette pratique put constituer un grand progrès pour les aciéries situées dans le voisinage immédiat d'un bassin houiller; mais elle nous semble fort recommandable lorsque la valeur du combustible forme un élément important du prix de revient.

NOTE

SUR LA CAUSE DE LA CATASTROPHE DE ZUG

Par M. RÉSAL, membre de l'Institut, inspecteur général des mines.

Le 5 juillet dernier, à partir de cinq heures et demie du soir, il s'est produit, dans le faubourg de Zug, qui aboutit à la gare du chemin de fer, une succession d'ébranlements et d'affaissements du sol. Les habitants affolés ont cherché à sortir de leurs maisons, qui se lézardaient et s'inclinaient de plus en plus, et à sauver ce qu'ils avaient de plus précieux (voir les *fig.* 16 à 19, Pl. IV).

A six heures et demie, trente-quatre maisons disparaissaient sous l'eau, en même temps que le débarcadère du bateau à vapeur qui dessert la gare du chemin de fer.

L'hôtel de Zurich, qui comprenait quatre étages, fort heureusement inhabité, s'est enfoncé verticalement et presque instantanément, et dans la première quinzaine d'août, on avait pu atteindre encore, par des sondages, la position du faîte de la toiture. Une partie de la route basse qui conduit de la gare à la ville s'est effondrée. L'emplacement des maisons détruites n'était plus marqué que par un amas de bois flottants provenant des toitures, des planchers, etc. Douze habitants ont été ensevelis dans la vase sous les débris des maisons. On suppose que deux étrangers, qui se disposaient à faire l'ascension du Rigi et dont on n'a plus eu de nouvelles, ont trouvé aussi la

mort dans cette catastrophe. Le 10 août, on n'avait pu retirer que cinq cadavres; je crois qu'on sera obligé de renoncer à la recherche des autres.

A six heures et demie, le bateau à vapeur qui se trouvait au débarcadère a été repoussé sur le lac, par le mouvement de l'eau, à 150 mètres de distance de sa station.

L'effondrement est limité sur la rive au mur de soutènement du jardin Spillmann et au quai, soit une longueur de 150 mètres (*fig.* 17); sa largeur est de 40 mètres. Le quai a peu souffert, une petite partie de sa tête seule à disparu.

J'ai attribué de suite la catastrophe à l'existence d'une nappe d'eau souterraine, et on a reconnu depuis, par des sondages, que cette nappe existait dans des alluvions anciennes à 3 mètres en contre-bas du niveau du lac.

Cette nappe doit être alimentée par une partie des eaux pluviales que reçoit une zone composée de montagnes, de collines, d'une plaine, dont l'étendue ne paraît pas être inférieure à 100 kilomètres carrés (*fig.* 16). La rivière, la Lorze, ne doit pas être étrangère à l'alimentation de la nappe; en effet, cette rivière, qui sort du lac Egeri, dont l'altitude est supérieure de 300 mètres à celle du lac de Zug, entre, à 1 kilomètre de sa naissance, dans une gorge très étroite, très escarpée, dont la longueur est à peu près de 4 kilomètres, et qu'il est impossible de parcourir dans l'état actuel des lieux; si, comme on est porté à le supposer, cette gorge est le résultat d'une faille, une partie du débit de la rivière doit disparaître dans des crevasses. Pour s'assurer du fait, il faudrait exécuter simultanément des jaugeages à Unter-Egeri et au nord de Baar, à l'entrée de la rivière dans la vallée.

La Lorze se jette dans le lac de Zug à 3 kilomètres à l'ouest de la ville, et en sort à 2 kilomètres de distance de là, près de Cham, pour aller s'écouler plus loin dans

la Reuss. Malgré la faible étendue de la traversée, c'est surtout cette rivière qui maintient le niveau du lac, car la rivière l'Aa de Arth, dont le parcours n'atteint pas 6 kilomètres, a un trop faible débit pour jouer un rôle important. D'ailleurs les torrents qui descendent le long des flanc du Rigi et du Rossberg sont presque toujours à sec. Je ferai remarquer qu'à l'autre extrémité du lac, à Arth, il existe aussi une nappe souterraine, émergeant en différents points à 80 centimètres au-dessus du niveau, et qui fournit aux habitants une eau excellente. Cette nappe est peu importante et cela se comprend, car elle ne peut être alimentée que par une partie des eaux pluviales qui tombent sur une surface de 20 kilomètres carrés environ.

J'arrive maintenant à l'explication de l'effondrement dont l'emplacement, débarrassé des débris de bois, est devenu une petite anse du lac de Zug (*fig.* 18 et 19). Le fond de ce lac est formé d'une argile vaseuse glaciaire (qui forme presque une zone continue du lac de Constance au lac Léman) et qui, par sa nature, est complètement imperméable. Des détritus de roches se sont accumulés successivement sur les bords non rocheux du lac, tout en permettant un écoulement libre aux eaux pluviales; les terres végétales et les terres rapportées par l'homme, recouvrant successivement les alluvions, n'ont eu à peu près pour effet que de retarder l'arrivée des eaux pluviales aux terrains imperméables. C'est d'ailleurs l'explication que tout le monde donne de la formation des nappes souterraines.

Dans ces dernières années, on a construit à Zug un quai partant du palais du gouvernement et aboutissant à 150 mètres environ du mur de soutènement du jardin Spillmann, mur constituant lui-même un quai très solide. La nappe, au lieu de s'écouler dans le lac sur une longueur de 350 à 400 mètres, n'a plus eu pour débouché

que 150 mètres; sa vitesse s'est accrue, ce qui a eu pour conséquence de produire des érosions intérieures au toit et au mur. A la suite des grandes sécheresses de juin et du commencement de juillet, le débit de la nappe ayant dû notablement diminuer, la pression, presque réduite à la pression statique de 3 mètres d'eau, a été insuffisante pour maintenir en équilibre les voûtes souterraines, et il s'est produit, par suite, une rupture et un effondrement du terrain.

La nappe a maintenant un débouché de 250 mètres environ au lieu de 150, et j'estime qu'il n'y a plus rien à craindre quant à présent. Je n'hésiterais pas à habiter, comme je l'ai déclaré sur les lieux, une quelconque des maisons voisines du quai qui ont été abandonnées.

Je dois ajouter que, à part quelques lézardes, le quai (quoique ses fondations n'aient pas été établies dans les meilleures conditions), me fait l'effet de présenter de sérieuses garanties de stabilité.

NOTE

SUR

L'EXPLOSION D'UNE LOCOMOTIVE

SUR LA LIGNE D'ALGER A ORAN

La Commission centrale des machines à vapeur a proposé que l'explosion de la locomotive n° 1258, survenue le 4 novembre 1886 sur la ligne d'Alger à Oran, fît, l'objet d'une insertion aux *Annales des mines*. L'extrait suivant du rapport de M. l'ingénieur des mines Baills rend compte de cet accident.

Extrait du rapport de M. BAILLS, ingénieur des mines.

§ I. — CIRCONSTANCES DE L'EXPLOSION.

Le 4 novembre 1886, à 6 heures 40 minutes du matin, la locomotive n° 1258 (Béhémoth), mécanicien Vigouroux, chauffeur Galéa, remorquant le train n° 11 composé de seize véhicules (199 tonnes de charge) et partie de Relizane à 5 heures 47 minutes du matin, a éclaté au kilomètre 319^{km} de la ligne d'Alger à Oran, entre l'Hillil et l'Oued Malah, en palier et en alignement droit.

L'état des lieux après l'explosion est figuré Pl. V, *fig.* 1. Le point où celle-ci s'est produite a été claire-

ment indiqué par un rail de droite et une traverse brisés, par le cendrier gisant dans l'entre-voie, par les traces manifestes de l'eau répandue sur la voie et à quelques mètres de distance sur le talus gauche.

Le corps cylindrique s'était partagé en plusieurs fragments; la partie arrière, depuis la plaque tubulaire du foyer jusqu'au bord postérieur du grand dôme, était projetée à droite dans une direction presque normale à la voie, sous forme de trois fragments principaux n°s 1, 2 et 4; le n° 1 pesant 490 kilogrammes tombait à 120 mètres de distance après un ricochet de 30 mètres; le n° 2, du poids de 200 kilogrammes, à quelques mètres du précédent, et le n° 4, pesant 64 kilogrammes, à 200 mètres de la voie. La partie avant du corps cylindrique, depuis le bord postérieur du dôme jusqu'à la plaque tubulaire de la boîte à fumée était projetée à gauche à la distance moyenne de 166 mètres suivant une direction inclinée de 38° sur l'axe de la ligne. La virole du dôme, faisant un ricochet de 20 mètres, s'était divisée à son point de chute en plusieurs morceaux (n°s 3, 9, 11 et 12), dont le principal n° 3 pesait 766 kilogrammes. Les soupapes ont suivi le dôme, tandis que les bielles de support des balances ont été entraînées par la partie arrière du corps cylindrique, et sont tombées à 205 et 270 mètres à droite de l'axe de la voie. Quant aux balances, elles n'ont pas été retrouvées.

Un grand nombre de fragments de moyennes et petites dimensions étaient éparpillés sur la voie, sur les talus, et à des distances variables, surtout à droite de la ligne. On a pu recueillir trente-trois morceaux, avec lesquels on a reconstitué, dans les ateliers d'Alger, le corps cylindrique, tel qu'il figure en développement sur la Pl. V, *fig.* 2, et en élévation sur la Pl. V, *fig.* 12 et 13.

La boîte à fumée, cisaillant les équerres boulonnées sur le bâti des cylindres, a été lancée avec une dizaine

de tubes à 70 mètres en avant, sur la droite du talus; les autres tubes, sauf une quarantaine qui ont été arrachés et dispersés aux abords de la voie, sont restés fixés aux trous de la plaque tubulaire du foyer, lequel n'a pas subi de projection. En outre, les longerons étaient brisés au droit de la tige de suspension arrière de l'essieu moteur, rompu lui-même au coude de la bielle motrice de droite. Le support d'arrière de la chaudière s'était détaché des longerons, et celui d'avant, ouvert dans sa partie inférieure.

Après l'explosion, le convoi continua sa marche en vertu de la vitesse acquise; mais l'essieu d'avant de la machine était probablement resté sur la voie, tandis que la rupture du rail précité sous l'essieu moteur avait dû faire dérailler à droite les deux autres essieux ou tout au moins l'essieu Æ, avec le tender et les véhicules suivants jusqu'au fourgon D'14. Il en est résulté une poussée oblique du train tendant à rejeter vers la gauche la partie avant du châssis, qui n'était plus maintenue, les longerons étant rompus, que par les bielles d'accouplement Æ; sous cet effort, la cage de la bielle ÆD s'est ouverte; la bielle conjuguée s'est tordue et dégagée du bouton de la manivelle; l'avant du châssis, libre alors, put pivoter de 180° autour d'un axe vertical, et fut enfin culbuté à 56 mètres du point de l'explosion sur le talus gauche, la traverse de tête du côté d'Alger, les plaques de garde en l'air.

Le foyer porté par l'essieu d'arrière est allé ensuite s'abattre à 24 mètres plus loin au pied du talus de droite, le berceau de la boîte à feu en dessous, le tender couché sur son flanc droit derrière lui, et le frein à vigie J'53 renversé de même; les wagons S 239 — S206 — S'4 — MR55 — S 34 — S81 — J 188 — J 149 — J' 132 — MR24 — Ja5, sont restés debout, les roues du côté gauche dans l'entre-voie, le fourgon D'14 n'a déraillé que de l'essieu

d'avant, et les voitures B^a7—C 6—C^f15 n'ont point quitté les rails. Le tablier sur lequel se tiennent le mécanicien et le chauffeur a été arraché au moment de l'explosion par suite de l'effet de recul du foyer combiné avec la force vive du train; ces deux hommes ont été projetés du même coup, le premier à droite, le deuxième à gauche, à une distance moyenne de 21 mètres du kilomètre 319^{569}, suivant la mesure prise par le mécanicien Muguet, arrivé sur les lieux de l'accident à 7 heures 50 minutes avec la machine n° 1257, amenant M. le docteur de l'Hillil et le matériel de secours. Le mécanicien, outre des plaies et des contusions, a eu une lésion interne du poumon gauche qui a déterminé sa mort onze jours après l'accident; le chauffeur avait surtout une grave blessure au ventre dont il s'est guéri après une longue convalescence; aucun d'eux n'a eu de brûlure ni de fracture; le conducteur de tête Ribière, qui se trouvait sur le frein à vigie J^f53 n'a eu aucun mal; les deux autres conducteurs et les voyageurs n'ont ressenti qu'une forte secousse pendant l'arrêt du convoi.

§ II. — RECHERCHE DES CAUSES DE L'EXPLOSION.

La locomotive n° 1258 a été construite, en 1855, dans les ateliers de Kœcklin et Cie, à Mulhouse, vers la même époque que les machines la Turquie et la Tchernaïa qui ont fait explosion, la première, en 1857, dans la station de Dormans, la deuxième, en 1865, en gare de Vesoul (*Annales des mines*, t. VII, 6e série).

Indépendamment de la boîte à feu dont le berceau continue dans sa majeure partie le corps cylindrique, la chaudière d'un diamètre intérieur de $1^m,234$ est constituée par quatre anneaux de tôle de fer, de $11^{mm},25$ d'épaisseur, emboîtés à chaque bout et assemblés par une

ligne de rivets de $0^m,023$ de diamètre, espacés de 0,055 d'axe en axe suivant la section droite.

Chaque anneau est formé de deux demi-viroles de grandeur inégale, dont les deux lignes de rivure à un seul rang sont dans un même plan horizontal, alternativement au-dessus et au-dessous de l'axe de la chaudière, pour éviter la continuité des clouures; la plaque tubulaire de la boîte à fumée est emboutie dans la quatrième virole. Ce mode de construction présente un triple inconvénient :

1° L'emboîtement à chaque bout, et non télescopique, permet à l'eau de séjourner, après la vidange dans la partie inférieure des viroles n°s 2 et 4 et facilite leur corrosion.

2° Les rivures parallèles aux génératrices sont toutes baignées par l'eau, ce qui compromet absolument la conservation des feuilles enveloppantes.

3° La solidarité de la boîte à fumée et du corps cylindrique par l'emboutissage de la plaque tubulaire dans le corps du quatrième anneau est une condition mauvaise au point de vue de l'entretien de la chaudière. Il est bien préférable que la virole de la boîte à fumée soit indépendante.

Les éléments de l'appareil vaporisateur sont les suivants :

Capacité totale de la chaudière.	$4^{m^3},770$
Capacité à la ligne de niveau placée à $0^m,10$ au-dessus du niveau du foyer.	$2^{m^3},970$
Surface de chauffe du foyer.	$6^{m^2},73$
Surface de chauffe des tubes.	$83^{m^2},88$
Nombre de tubes de 2 millimètres d'épaisseur.	148
Longueur des tubes	$3^m,92$
Diamètre intérieur des tubes	$0^m,05$
Numéro du timbre.	$7^k,500$

La chaudière est fixée seulement à l'avant par deux

équerres et par quatre boulons reliant la boîte à fumée au bâti des cylindres ; elle est, en outre, simplement soutenue dans sa partie médiane par deux supports fixés aux longerons et à l'arrière par deux guides boulonnés sur les parois latérales du foyer dans lesquels les longerons peuvent glisser.

La machine est à six roues couplées, à cylindres et châssis intérieurs ; les manivelles d'accouplement, calées respectivement à 180° des coudes de l'essieu moteur, contre-balancent partiellement l'action des pièces motrices oscillantes. Cette locomotive n'avait pas de contrepoids. Voici ses principaux éléments :

Poids de la machine vide	26t,150
Diamètre intérieur des cylindres	0m,43
Course des cylindres.	0m,61
Diamètre des roues.	1m,41
Poids du tender à six roues, vide.	10t,780
Eau approvisionnée.	6t,800
Charbon approvisionné	4t,000

La mise en circulation sur le réseau P.-L.-M. algérien a été autorisée par arrêté de M. le préfet d'Alger, en date du 19 février 1874, après les épreuves réglementaires, en date du 26 décembre 1873. Depuis lors, la chaudière a été l'objet de plusieurs réparations importantes aux ateliers d'Alger, et elle a subi un nouvel essai à la pompe de pression jusqu'à 13k,500, le 12 janvier 1880 (avec résultat satisfaisant), à la suite du remplacement de la boîte à feu. Du 25 juillet au 12 octobre 1882, on a remis à neuf la plaque tubulaire de la boîte à fumée, renouvelé la tubulure et appliqué une pièce dans le bas de la deuxième virole du corps cylindrique. Du 4 novembre 1883 au 1er février 1884, on a remplacé la tubulure, rapporté une cornière en cuivre rouge à l'un des angles du foyer, reporté le dôme à l'avant. La compagnie n'a donné aucun avis de ces deux dernières réparations au service

du contrôle, ainsi que cela est prescrit par l'article 3 de l'arrêté précité. Toutefois, elle déclare que l'essai à froid a été fait par ses soins dans ses ateliers.

En 1885 et 1886, les réparations se sont bornées au remplacement d'entretoises et de tubes à fumée.

Le parcours de la dernière tubulure au 4 novembre 1886 (jour de l'accident) était de . .	92.678 k.
Le parcours total de la machine	665.919 k.

Les causes principales à examiner au point de vue de l'explosion sont :

Le défaut d'alimentation ;
L'excès de pression ;
La qualité et l'usure des tôles.

1° Défaut d'alimentation. — Le défaut d'alimentation doit être absolument écarté. Il est avéré que la chaudière avait été régulièrement alimentée, notamment à l'Hillil jusqu'à refus du giffard, pendant l'arrêt à cette station de 6 heures 24 minutes à 6 heures 31 minutes. J'ai vérifié, d'ailleurs, que le bouchon fusible du ciel du foyer était intact.

2° Excès de pression. — Une pression excessive n'est pas indispensable pour expliquer une pareille explosion. En fait, elle n'est nullement démontrée. Le mécanicien Vigouroux a affirmé que le manomètre marquait 7 kilogrammes 3/4 au moment de l'accident. Le chauffeur Galéa a vu l'aiguille à 8 kilogrammes au départ de l'Hillil. La pression n'a pu s'élever dans 9 minutes de marche à des limites exagérées. En effet, le profil en long de la ligne entre l'Hillil et le kilomètre 319^{569} comprend :

Un palier sur	390^{m},00
Une rampe de 0,006 sur	350 ,00
Une rampe de 0,0035 sur.	2.523 ,72

Un palier sur	600 ,00
Une pente de 0,002 sur.	1.000 ,00
Un palier sur	485 ,28

Il est facile de s'assurer, qu'avec une admission moyenne à la première division, une machine de ce type consomme sur ce parcours environ 230 kilogrammes de vapeur à la pression effective de 8 kilogrammes, c'est-à-dire la production correspondant à la quantité de charbon (38 kilogrammes environ) ajoutée dans le foyer par le chauffeur Galéa, avant le départ de l'Hillil, d'après son témoignage. J'ai fait, d'ailleurs, une observation comparative avec une autre machine remorquant une charge beaucoup moindre (79 tonnes) dans des conditions similaires : même durée de stationnement à l'Hillil, même manœuvre à la cuve, alimentation de la chaudière, ouverture du souffleur, addition équivalente de charbon dans le foyer; la pression qui était de 8 kilogrammes au départ n'a monté que de 1/4 de kilogramme entre l'Hillil et le point de l'explosion. Or, la machine n° 1258 remorquait, le 4 novembre, une charge deux fois et demie plus lourde avec une admission plus prolongée sans doute et une plus forte dépense de vapeur. Il n'est donc pas étonnant que, loin d'augmenter, la pression ait légèrement diminué dans ce trajet.

Dépression du ciel du foyer. — A l'appui de l'excès de pression, on a invoqué une déformation observée dans le ciel du foyer suivant l'axe longitudinal, après l'accident et le transport des débris à Alger. La dépression figurée Pl. V, *fig.* 3, atteint son maximum de 11 millimètres vers le centre; rien de ce genre n'avait été signalé par le chef du dépôt, qui doit inscrire toute déformation dépassant 3 millimètres. Mais, j'ai dit plus haut, qu'après la rupture et la projection du corps cylindrique, le foyer a été précipité en bas du talus, le berceau en dessous. Ce choc très violent suffit, à mon

avis, pour expliquer la dépression susdite, bien plus aisée à mesurer sur la face inférieure du ciel du foyer par l'application d'une règle, que sur la boîte à feu en place, surmontée d'un petit dôme et garnie de ses armatures ; d'ailleurs le berceau cylindrique en tôle, d'une grande rigidité, a pu s'affaisser légèrement sous le choc sans déformation appréciable, les entretoises prêtant un peu.

Enfin, on n'a pas observé à ma connaissance un aplatissement quelconque de la tubulure provenant de la même cause. J'estime, par suite, que l'argument tiré de la dépression du ciel du foyer est insuffisant, vu les circonstances du déraillement, pour établir l'existence d'une tension supposée de 15 à 20 atmosphères.

Calage des soupapes. — Une telle pression ne pourrait, d'ailleurs, s'expliquer que par le calage des soupapes.

Le chauffeur Galéa, qui n'a plus aucune raison de cacher la vérité, a affirmé énergiquement que les soupapes n'étaient pas surchargées et qu'il n'a jamais vu Vigouroux faire une pareille opération. Il est vrai que la présence d'un T, placé au-dessus des leviers des balances pour limiter leur course, en cas de rupture d'un ressort, offre aux mécaniciens le moyen le plus tentant, pour caler les soupapes par l'introduction entre le levier et le T d'une mince cale en bois dur. La même observation peut s'appliquer à l'appendice qui prolonge les leviers dans les machines du type 3.000.

Mais, quoique le calage absolu soit aisé sur toutes ces locomotives, rien n'autorise l'hypothèse de cette surcharge dans le cas qui nous occupe.

Vérification des balances. — Un excès anormal de pression doit être écarté ; mais, d'après le témoignage de Galéa, la pression atteignait assez fréquemment 8 kilogrammes, notamment, le 4 novembre, entre Relizane et l'Hillil, bien que le timbre fût de $7^{k},500$. Cela pouvait se

comprendre en stationnement, mais non en marche. J'ai été conduit, par suite, à vérifier les balances qui sont réglées et plombées à Alger, et qu'on applique indistinctement aux machines des types 1.200, 1.300 et 3.000.

Voici le résultat de mes constatations faites au dépôt d'Oran, sur plusieurs balances en *bon état de fonctionnement*. J'ai fait la vérification à deux reprises différentes, d'abord avec un poids préparé d'avance qui se trouve au dépôt et que j'ai contrôlé sur une bascule, puis avec *des poids marqués. Toutes celles que j'ai vérifiées* m'ont donné sensiblement le même résultat. Il a fallu suspendre au cylindre inférieur 60 kilogrammes pour l'abaisser jusqu'au trait correspondant à $7^k,500$. Il convient d'ajouter à ce poids celui de la balance complète ($6^k,045$) pour estimer la charge en service.

Dans ces conditions, le poids agissant à l'extrémité du levier quel qu'il soit (non compris l'action propre du levier et le poids de la soupape), pour la division $7^k,500$, était de $66^k,045$. J'ai déterminé les éléments servant à fixer les pressions *effectives* correspondantes de la vapeur par centimètre carré des soupapes pour une machine de chaque type.

DÉSIGNATION DES ÉLÉMENTS	MACHINE TYPE			OBSERVATIONS
	1.200	1.300	3.000	
Diamètre de la soupape.	$0^m,100$	$0^m,100$	$0^m,110$	La pression totale est évaluée avec le ressort tendu jusqu'à la division $7^k,5$.
Poids d'une soupape	$1^k,175$	$1^k,431$	$1^k,607$	
Rapport des bras du levier. . .	1/10e	1/10e	1/12e	
Action du levier sur la soupape.	$18^k,240$	$20^k,715$	$24^k,372$	
Pression totale.	679.865	682.596	818,519	
Pression effective de la vapeur par cent. carré de la soupape.	$8^k,656$	$8^k,691$	$8^k,613$	

On voit que, pour toutes les balances susdites, les soupapes supportaient une surcharge d'un kilogramme environ par centimètre carré, quel que soit le type de la machine.

Quelque temps après la vérification ci-dessus, M. l'ingénieur en chef du contrôle trouvait à Alger les balances convenablement réglées. On doit en conclure évidemment que la Compagnie, à la suite de mes observations verbales faites au dépôt d'Oran, a rectifié le réglage; en effet, j'ai constaté moi-même que les balances du dépôt d'Oran viennent d'être récemment changées ou retouchées; elles marquent maintenant $8^k,250$ en leur suspendant un poids de 58 kilogrammes.

En résumé, d'après mes constatations *dûment certifiées*, j'estime que l'excédant anormal de pression observé quelquefois par le chauffeur Galéa doit être attribué, non pas au calage des soupapes, mais bien à un défaut de réglage des ressorts des balances, résultant peut-être d'une confusion entre la pression effective et la tension de la vapeur dans la chaudière qui lui est supérieure de $1^k,0334$.

Vérification du manomètre. — Il importait aussi de vérifier le manomètre qui était adapté à la machine éclatée n° 1258. J'ai procédé à cette opération dans les ateliers de la Compagnie, près Alger. L'ajutage de la bride qui sert à fixer le manomètre-étalon était bouché par une matière noirâtre; ce qui peut se produire, la vis de fermeture ne pénétrant guère qu'à moitié de la profondeur du dit ajutage; mais le tuyau en cuivre de $0^m,005$ de diamètre qui aboutit au manomètre de la locomotive était libre, et ce dernier, essayé par comparaison avec le manomètre-étalon, a donné des indications exactes.

Il est important de faire remarquer que ce manomètre est gradué jusqu'à 12 kilogrammes; une fois cette pression dépassée, l'aiguille prend appui sur le butoir, et subit une torsion vers la gauche. Je n'ai rien observé de semblable dans l'aiguille du susdit manomètre, et c'est encore un argument contre l'hypothèse d'une tension excessive.

En résumé, rien ne prouve qu'il y ait eu un excès de pression autre que celui provenant du réglage imparfait des balances.

3° Examen des tôles au point de vue de la qualité et de l'usure. — La structure de la tôle dans la plupart des fragments est essentiellement feuilletée; on y observe des doublures qui témoignent nettement d'un défaut de soudure au laminage; c'est un grave inconvénient; car la vapeur pouvant pénétrer à la longue dans une de ces doublures, l'épaisseur utile du métal se trouve brusquement réduite sur une surface notable, sans que l'examen intérieur de la chaudière puisse mettre ce fait en évidence. Une constatation du même genre a été relatée dans le rapport de M. Noblemaire sur l'explosion d'une machine Engerth, à Agen (*Annales des mines*, t. XV, 5e série, 1859).

Le degré de ductilité des tôles a été déterminé par des essais faits dans les ateliers de la Compagnie, près Alger. J'avais recommandé qu'on découpât dans chacun des morceaux, nos 1 et 3 notamment, en pleine tôle, quatre éprouvettes, deux suivant la direction des génératrices, c'est-à-dire normalement au laminage, et deux dans le sens perpendiculaire; la moitié des barreaux devaient être recuits pour éliminer les altérations moléculaires pouvant provenir du fait de l'explosion. On aurait pu avoir ainsi des résultats en tout point comparables; mais on ne s'est pas conformé à ces instructions. On a découpé :

1° Six éprouvettes en travers dans les fragments 1, 6, 8, 9, 10, 12, et l'on a fait recuire celles des fragments 1, 9 et 10;

2° Cinq éprouvettes en long dans les morceaux 2, 3, 5, 7 et 13 et l'on a fait recuire celles des morceaux 3 et 13.

Au moyen d'un levier, auquel était suspendu un poids

roulant, on a déterminé la *charge* et l'*allongement de rupture* ainsi que la *striction* ou le rapport de la différence entre les sections primitive et contractée à la section primitive. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau suivant :

	NUMÉROS des fragments		CHARGE de rupture	SECTION PRIMITIVE en millimètres carrés	ALLONGEMENT de rupture	RAPPORT de striction	OBSERVATIONS
	Tôles en travers	Tôles en long					
			kil.		p. 100	p. 100	
Tôles non recuites.	»	2	35,42	8,74 × 11,50 = 100,51	9,52	18,70	La longueur des éprouvettes était de 0m,210 entre les repères.
	»	5	32,50	11,50 × 8,60 = 98,90	7,62	13,23	
	6	»	34,80	10,35 × 8,90 = 92,11	3,81	5,70	
	»	7	34,30	12,00 × 8,25 = 99,00	14,76	12,32	
	8	»	33,03	10,55 × 8,75 = 92,31	2,86	5,49	
	12	»	28,01	9,25 × 11,05 = 102,60	0,48	1,96	
	1	»	34,20	9,60 × 10,20 = 97,92	4,76	3,00	
Tôles recuites.	»	3	37,00	10,20 × 10,20 = 104,04	3,33	9,53	
	9	»	32,04	10,10 × 10,20 = 103,02	4,9	5,83	
	10	»	28,01	10,40 × 9,78 = 101,70	1,9	4,72	
	»	13	33,02	10,00 × 10,35 = 103,50	4,95	8,16	

Les charges de rupture sont satisfaisantes au point de vue de la résistance de la tôle ; mais il convient d'examiner surtout les allongements de rupture qui constituent la véritable mesure de la *résistance vive* ou de la ductilité. Les moyennes sont :

Tôles recuites.	en travers	3,85 p. 100
	en long.	4,14 —
Tôles non recuites . . .	en travers	2,38 —
	en long.	10,63 —

On peut déduire de ces chiffres que la tôle dont il s'agit était généralement aigre, puisque l'allongement de rupture pour les tôles recuites n'a été en moyenne que de 4 p. 100. Les essais des tôles non recuites sembleraient indiquer, d'autre part, que la qualité des tôles du corps cylindrique n'était pas homogène, sans doute à cause d'un soudage insuffisant au laminage. Les résultats eus-

sent été plus concluants si l'on avait prélevé les éprouvettes en double sur le même fragment, ainsi que je l'avais prescrit.

Usure et corrosion des tôles. — Sur la plupart des fragments du corps cylindrique, on observe des corrosions dites *vermoulures*, consistant en cupules plus ou moins profondes, irrégulièrement disséminées. Elles ne mettaient pas la chaudière en danger d'explosion ; il n'en était pas de même de deux *sillons* qui s'étaient formés dans la demi-virole inférieure enveloppante du deuxième anneau parallèlement aux lignes de rivure longitudinales et un peu au-dessous d'elles. C'est bien la place qu'affecte ce genre de corrosion (Couche, t. III, p. 111); car, par suite des mouvements alternatifs de flexion, la couche de tartre se détache continuellement dans cette région; et si elle se trouve comme dans le cas actuel, au-dessous du niveau de l'eau, la tôle est constamment corrodée.

L'un de ces sillons $\alpha\beta$ (Pl. V, *fig.* 2), situé du côté gauche, mesurait $0^m,80$ de longueur, et l'épaisseur de la tôle était réduite à 5 millimètres ; l'autre $\gamma\,\delta$ du côté droit, avait $0^m,50$ de longueur avec une épaisseur moyenne de 7 millimètres. Ces chiffres résultent de l'examen des bords déchirés du fragment n° 1 et notamment des constatations qui ont été faites peu après l'accident, alors que les déchirures étaient encore fraîches et que la tôle n'était pas rouillée uniformément.

Décapage des tôles. — Les fragments du corps cylindrique ne présentent plus trace de dépôt et sont absolument décapés ; il en est de même des tubes. Ce fait peut s'expliquer par les ébranlements violents et le lavage à haute pression consécutifs de l'explosion; le tartre, en effet, n'est pas bien adhérent, et le jet sous pression de quatre atmosphères de la pompe Faivre le détache facilement. Ce décapage a donc été la conséquence et non l'une des causes de l'explosion ; des plaques étaient encore restées

entre les fermes du ciel du foyer, et c'est un argument à l'appui de cette conclusion.

En résumé, l'existence d'un sillon assez profond sur le côté gauche de la demi-virole inférieure du deuxième anneau, combinée avec un léger excès de pression, paraît avoir été la cause déterminante de l'explosion. En effet, la formule $\frac{pd}{2} = ef$, pour une pression de *8 kilogrammes* par centimètre carré, un diamètre de $1^m,234$ et une épaisseur de 5 millimètres, démontre que la tôle le long du sillon susdit travaillait à $9^k,872$ par millimètre carré, chiffre excessif, surtout pour un métal détérioré par un long service.

L'excès de pression, quoique faible, n'a pas agi seulement au moment de l'accident, mais aussi au préalable, en fatiguant les tôles par une tension anormale.

Une fois l'équilibre rompu, la qualité aigre de la tôle a contribué à imprimer à l'explosion le caractère d'une extrême violence, en se brisant sous les chocs et produisant un grand nombre de fragments dont quelques-uns ont pu être ainsi projetés à une grande distance.

§ III. — EFFETS DYNAMIQUES DE L'EXPLOSION.

L'explosion s'est composée d'une série d'effets dynamiques qui se sont succédé dans une fraction de temps finie, quoique extrêmement courte, et qu'il importe d'analyser eu égard à la forme des débris de la chaudière et aux avaries des pièces du mécanisme.

Les principaux fragments du corps cylindrique sont représentés en détail (Pl. V, *fig.* 4 à 11). Les plus remarquables sont les morceaux n°s 1, 2, 3 et 4. Le fragment n° 1 qui ne mesure pas moins de $4^{mq},5$ de superficie, s'est développé dans le sens normal aux génératrices, et sa section transversale suivant AB est presque rectiligne ; il s'est, au

contraire, cintré dans le sens parallèle aux génératrices, ainsi que le met en évidence la coupe suivant EF.

Le fragment n° 2 a éprouvé un cintrage dans le même sens que le n° 1, et il présente en travers la forme d'un dièdre ouvert à 110° environ, ainsi qu'il résulte des coupes GH et IJ.

Le fragment n° 3, le plus lourd, n'a presque pas été déformé; il comprenait le morceau n° 10, qu'on a été obligé de séparer, dans la manœuvre du relèvement, ainsi qu'une partie du tuyau en fonte, fixé d'une part à la boîte du régulateur, de l'autre à la boîte à fumée.

Le fragment n° 4 a été ployé dans le sens transversal et a pris une courbure inverse de sa courbure primitive suivant la coupe KL.

On distingue en outre (Pl. V, *fig*. 2), trois étoilements dus évidemment à des chocs et correspondant; le premier (fragments n°s 19, 20, 21 et 22) à la tête de la bielle motrice de gauche qui était, par conséquent, à peu près verticale au moment de l'accident, le second (18, 17, 16) au contrepoids de la coulisse, le troisième (28, 29, 30, 31) au tuyau en fonte du régulateur brisé au coude et au point d'insertion dans la boîte à fumée.

La première déchirure s'est faite suivant le sillon $\alpha\beta$ de la demi-virole inférieure du deuxième anneau (côté gauche de la chaudière), et elle s'est prolongée tout d'abord suivant les lignes de rivure surtout, qui offrent une résistance inférieure de 40 p. 100 environ à celle de la tôle pleine, en arrière jusqu'au petit dôme de la boîte à feu, en avant jusqu'à la collerette du grand dôme qu'elle a contournée, pour se propager ultérieurement jusqu'à la plaque tubulaire de la boîte à fumée. Les conséquences immédiates ont été :

1° La projection sur le côté gauche de la voie d'une grande partie de l'eau contenue dans la chaudière (jusqu'au niveau $\alpha\beta$);

2° Une réaction très-violente vers le bas et vers la droite, dont l'effet maximum dans la région du plan vertical moyen de la susdite déchirure a brisé le rail sous la roue motrice du côté droit, et les deux longerons ;

3° Une large communication ouverte entre l'atmosphère et le liquide resté dans la partie inférieure du corps cylindrique, lequel occupait encore un volume de $0^{m^3},947$ avec une température de 174°.

La première conséquence est conforme aux constatations faites après l'explosion.

La seconde a déterminé, par suite de la rupture des longerons, la ligne de fracture en pleine tôle qui a séparé les fragments n°s 1 et 2, et l'effet de cintrage longitudinal observé dans ces mêmes fragments. En effet, la bielle motrice du côté gauche étant à peu près verticale et en haut, celle du côté droit horizontale et en avant, la chaudière avait en ce moment son mouvement de recul, tandis que la partie arrière du châssis subissait toute la poussée du train ; il en est résulté, les longerons étant rompus, un refoulement du corps cylindrique, et cet effet de compression, qui a surtout agi sur la partie soulevée comprise entre le grand dôme et la boîte à feu, a séparé par une cassure en pleine tôle les fragments n°s 1 et 2 et produit leur cintrage parallèle aux génératrices.

La troisième conséquence a eu pour résultat immédiat la production d'une énorme quantité de vapeur causée par la chute brusque de température (de 174° à 100°) de la majeure partie de l'eau restée dans la chaudière. En admettant, pour fixer les idées, que cette vapeur ait été produite à la tension moyenne de $4^k,875$, ce dégagement subit de chaleur a vaporisé instantanément, pour ainsi dire, $127^{lit},25$ d'eau, ainsi qu'il résulte de l'équation :

$$(947^l - x)(174 - 100) + x(174 - 150) = x \times 500,7$$

500°,7 étant la chaleur latente totale de vaporisation pour la pression susdite.

La capacité de travail de cette masse de vapeur (d'un volume total de 49 mètres cubes), par le fait même de la vaporisation et par la détente jusqu'à la pression atmosphérique, combinée avec l'aigreur de la tôle, suffit pour expliquer toutes les avaries et toutes les projections ultérieures. Ce travail, évalué d'après la formule connue :

$$T_m = PV\left(1 + \log\frac{P}{P'} - \frac{P^1}{P'}\right) \times 127.25$$

dans laquelle

P = la pression initiale ($4^k,875$),
V = le volume initial d'un k. de vapeur à $4^k,875$,
P' = la pression finale, } Pression atmosphérique ($1^k,0334$),
P^1 = la contre-pression, }

est égal à $18.668 \times \log\left(\overline{4,7174}\right) \times 127.25 =$ *1.600.383* kilogrammètres.

La mise en jeu de ce puissant ressort a achevé l'œuvre de destruction. Le fragment n° 1 s'est entièrement développé en prenant appui sur la roue motrice du côté droit; il a déterminé ainsi la rupture par arrachement du coude (côté droit) de l'essieu moteur et s'est brisé lui-même suivant le deuxième sillon ($\gamma\delta$) constaté dans la demi-virole inférieure du deuxième anneau (côté droit); il s'est alors séparé du morceau n° 4 et s'est enfin détaché du berceau de la boîte à feu ; projeté ainsi à droite et en arrière, il est tombé, malgré la vitesse acquise de translation, dans une direction presque normale à la voie.

Il en a été de même du fragment n° 4, qui s'est ployé sur la roue motrice, laquelle s'est renversée en dehors en imprimant une torsion de 65° à l'extrémité brisée du longeron.

Le fragment n° 2 s'est arc-bouté contre la tige de suspension avant de l'essieu moteur (côté droit) dont il porte l'empreinte et contre le bras de commande de la barre du changement de marche qui a été courbé en dehors. Cette

double réaction pendant le développement de sa face supérieure lui a donné la forme angulaire. En outre, le choc contre le bras de commande a déterminé la ligne de fracture des morceaux n°s 2 et 9 qui lui correspond exactement.

La virole du dôme (n° 3) qui s'est décousue le long de la plaque tubulaire de la boîte à fumée, a été, avec les morceaux accessoires n°s 9, 10, 11 et 12, projetée du côté opposé, comme conséquence de la loi du mouvement du centre de gravité indépendant des forces intérieures qui ont produit l'explosion. Le dôme avait enlevé sur sa trajection les fils de la ligne télégraphique, ce qui démontre géométriquement qu'il a été projeté sous un angle de 45° environ avec l'horizontale.

La boîte à fumée n'étant plus maintenue sur sa périphérie, mais simplement par la tubulure et sa liaison au bâti des cylindres, a rompu ses dernières attaches, et a été lancée en avant, entraînant une partie de tubes. Elle a culbuté dans sa chute et s'est trouvée, en dernier lieu, l'avant tourné du côté d'Alger. La vapeur a pu alors affluer par les trous ainsi démasqués de la plaque tubulaire dans le foyer, et cette brusque irruption a détaché le cendrier qui est tombé dans l'entre-voie.

Toutes les autres avaries du mécanisme intérieur s'expliquent par le choc des tôles inférieures du corps cylindrique, qui se sont réduites à leur tour en petits fragments.

Si la tôle eût été d'une ductilité convenable, il est probable que l'explosion n'eût pas affecté ce caractère brisant et projectif; toute la partie supérieure du corps cylyndrique à partir du sillon qui s'est ouvert aurait pu se rabattre complètement vers la droite, tandis que l'aigreur a déterminé les fractures et par suite les projections. Ces dernières qui ont paru le trait le plus frappant de cette explosion, n'ont consommé en réalité qu'une faible partie

du travail emmagasiné dans la chaudière, même après la déchirure initiale, et dont j'ai donné ci-dessus l'évaluation.

Il est aisé de se rendre compte que la projection du dôme, par exemple, qui pesait 903 kilogrammes avec la calotte en fonte et les morceaux attenants n°s 9, 10, 11 et 12, à 166 mètres de distance, s'est faite avec une vitesse initiale de 38 mètres à la seconde; en fixant à 55 kilomètres à l'heure la vitesse de translation du train, la composante de la vitesse de projection propre à l'action de la vapeur inclinée de 60° environ sur l'axe de la voie, a été de 28 mètres. Le travail fourni par la vapeur n'a été que de 36.120 kilogrammètres; et, d'après l'équivalence de la quantité du mouvement et de l'impulsion élémentaire ($mV = Ft$), il a suffi que la tension moyenne ($4^k,875$) pendant l'explosion se soit exercée sur la surface de la virole du dôme pendant $\frac{1}{30^e}$ de seconde pour obtenir ce résultat. Il serait superflu d'insister davantage pour établir qu'il n'est pas besoin de chercher ailleurs que dans la force vive inhérente à la haute température de la masse liquide restée dans la chaudière, et dans le défaut de ductilité des tôles, l'explication de tous les faits dynamiques observés.

§ IV. — CONCLUSION.

En vertu du présent rapport, j'ai été amené à conclure que l'explosion dont il s'agit a été due à des causes multiples (corrosion et qualité défectueuse des tôles, vice de construction du corps cylindrique, léger excès de pression), lesquelles ont agi ensemble par un concours fortuit de circonstances.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

ET THÉORIQUES

SUR

LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Par M. H. LE CHATELIER, Ingénieur au Corps des mines.

INTRODUCTION.

Deux corps susceptibles de réagir, mêlés en proportion équivalente, ne donnent souvent lieu qu'à une réaction incomplète, c'est-à-dire que la réaction s'arrête avant que la totalité des corps mis en présence ait disparu. Le système final renferme à la fois une certaine quantité des corps qui n'ont pas réagi et une certaine quantité des nouveaux corps qui se sont formés. Un exemple très net de ces réactions incomplètes est donné par l'action des acides sur les alcools. Une molécule d'alcool réagissant sur une molécule d'acide pourrait donner une molécule d'éther et une molécule d'eau si la réaction était totale.

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^5O, C^4H^3O^3 + H^2O^2.$$

Mais ce résultat n'est jamais atteint; une certaine quantité d'alcool et d'acide subsiste toujours en mélange avec l'eau et l'éther formés. Inversement de l'eau et de l'éther mis en présence réagiront seulement partiellement, pour

donner de l'alcool et de l'acide. Les deux réactions opposées se limitent mutuellement.

Historique. — Ces réactions incomplètes ont depuis longtemps attiré l'attention des chimistes ; Berthollet (*), dès le commencement de ce siècle, avait observé des faits semblables avec les sels basiques de mercure, l'oxychlorure de calcium, le bisulfate de potasse, mais il n'avait pas reconnu la véritable nature de ces phénomènes, il avait conclu à l'existence de combinaisons en proportion variable, là où il n'y avait que des mélanges de combinaisons définies. L'exactitude de la loi des proportions définies appuyée sur des observations tous les jours plus nombreuses et plus précises fit bientôt tomber dans l'oubli la théorie inexacte de Berthollet, et en même temps les faits parfaitement exacts qu'il avait signalés.

L'existence de réactions limitées, de réactions opposées se faisant mutuellement équilibre fut énoncée pour la première fois d'une façon précise par Dumas (**) dans ses leçons de philosophie chimique à l'occasion de la théorie qu'il donna des lois de Berthollet. Il admit que deux sels solubles mis en présence donnaient lieu à un échange partiel des acides et des bases, que la double décomposition s'arrêtait à un certain état d'équilibre indépendant de l'état initial de combinaison des acides et des bases, et ne dépendant que de leurs proportions relatives dans la liqueur. Mais il n'apporta aucun fait précis à l'appui de cette manière d'envisager les doubles décompositions salines.

Malaguti (***) chercha à vérifier expérimentalement les idées de Dumas en utilisant l'insolubilité d'un certain

(*) Berthollet, *Statique chimique*, t. I, p. 350 et 355.
(**) Dumas, *Leçons de philosophie chimique*, p. 380.
(***) Malaguti, *Ann. de phys. et de chimie*, 1853, t. XXXVII.

nombre de sels oxygénés dans l'alcool pour les séparer de leur dissolution. Il admit que pendant la précipitation les proportions relatives des sels existant à l'état de dissolution n'étaient pas modifiées. C'est là une hypothèse gratuite qui ne saurait être démontrée directement et semble, *a priori*, peu vraisemblable. Les conclusions de Malaguti n'ont pas l'importance qu'on leur prête souvent; en tous cas, les valeurs numériques de ses coefficients de partage ne méritent aucune confiance.

Ce sont MM. Berthelot (*) et Péan de Saint-Gilles qui établirent les premiers, par des expériences précises, l'existence certaine des phénomènes d'équilibres chimiques. Dans un travail capital sur l'éthérification, ils montrèrent que l'action des alcools sur les acides, et la réaction inverse de l'eau sur les éthers sont toujours limitées; que les proportions relatives de ces divers composés sont les mêmes une fois l'état d'équilibre atteint, que l'on parte de l'un ou l'autre des deux systèmes opposés, c'est-à-dire que la limite commune des deux réactions contraires est la même. Ils montrèrent de plus que si, des deux corps mis en présence, on laisse la quantité de l'un constante et l'on fait croître l'autre indéfiniment, la proportion du premier corps qui reste inaltéré tend vers zéro, c'est-à-dire que la réaction devient de plus en plus complète.

Mais les réactions limitées connues restaient encore en nombre très restreint; elles semblaient constituer une classe de phénomènes exceptionnels ne se présentant que dans des cas tout spéciaux : doubles décompositions des sels, éthérification, toutes réactions ayant ce caractère commun de ne mettre en jeu que des quantités d'énergie très faibles, sinon nulles, et de n'amener aucune alté-

(*) Berthelot, *Ann. de phys. et de chimie*, 1862, t. LXV et LXVI; 1863, t. LXVIII.

ration dans le nombre des molécules, le volume des corps mis en présence.

C'est H. Sainte-Claire Deville (*) qui devina le premier la généralité universelle de cet ordre de faits. Embrassant d'un coup d'œil de génie tant ses observations personnelles que celles des savants qui l'avaient précédé, il affirma que les phénomènes d'équilibres, loin d'être l'exception, étaient la règle; que tous les corps, même les plus stables, comme l'eau, l'acide carbonique, pouvaient, dans des conditions convenables de pression de température, éprouver une décomposition limitée, une *dissociation* (**), pour employer le mot nouveau qu'il créa afin d'exprimer une idée entièrement nouvelle dans la science. Non seulement il indiqua l'existence de ces phénomènes, mais il donna les principes qui devaient guider pour arriver à déterminer les lois qui y président. Il indiqua l'analogie qu'ils présentent avec les phénomènes physiques de vaporisation, de fusion, ou, pour parler plus exactement, il montra l'inanité de la distinction entre les phénomènes physiques et chimiques; de l'identité admise entre ces deux ordres de phénomènes il conclut à l'identité des lois qui les régissent. et fut amené ainsi à prévoir l'existence des tensions fixes de dissociation, par analogie avec celle des tensions fixes de vaporisation.

Tous les travaux faits dans cette voie sous l'impulsion de H. Sainte-Claire Deville ont démontré surabondamment la généralité de ces réactions limitées; l'affirmation de H. Sainte-Claire Deville, qui semble quelque peu hardie

(*) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation*, 1864.

(**) L'habitude a prévalu aujourd'hui de restreindre la signification du mot *dissociation*, que H. Sainte-Claire Deville appliquait indifféremment à toutes les réactions limitées; on l'emploie seulement dans les cas des décompositions simples, telles que celle de l'eau, du carbonate de chaux. Pour les réactions complexes, substitution, double décomposition, telles que la réaction de l'eau sur le fer, on se sert du terme général *équilibre chimique*.

quand on la rapproche des faits sur lesquels elle s'appuyait au début, est aujourd'hui au-dessus de toute contestation. Qu'il me suffise de rappeler les expériences de M. Debray (*) sur la dissociation du carbonate de chaux, des oxydes d'iridium et de cuivre, sur l'efflorescence des sels; de M. Isambert (**) sur les chlorures ammoniacaux; de MM. Troost et Hautefeuille (***) sur le paracyanogène, l'acide cyanique, l'hydrure de palladium; de M. Lemoine (****) sur le phosphore, l'acide iodhydrique.

Mais l'étude expérimentale des lois qui régissent ces phénomènes n'a pas suivi la même marche progressive. Donnant à la loi des tensions fixes de dissociation une généralité qu'elle ne comportait pas, on s'est trop efforcé de faire rentrer tous les résultats des expériences sous une formule unique, négligeant ainsi l'idée profonde de H. Sainte-Claire Deville sur l'identité des phénomènes physiques et chimiques. En réalité la loi des tensions fixes de dissociation ne s'applique qu'à des cas exceptionnels, comme je le montrerai plus loin.

Dans ce travail, j'ai pris pour guide l'idée qui avait conduit H. Sainte-Claire Deville à la découverte des phénomènes de dissociation, en cherchant à la généraliser plus encore. J'ai admis, *a priori*, l'identité des lois de l'équilibre non seulement dans les phénomènes physiques et chimiques, mais encore dans les phénomènes mécaniques; ce rapprochement jette un jour nouveau sur les lois générales de la chimie.

Le point de vue auquel je me propose d'étudier ici les

(*) Debray, *C. r.*, 1867, t. LXIV, p. 603; 1868, t. LXVI, p. 194; 1878, t. LXXXVI, p. 441.

(**) Isambert, *C. r.*, 1878, t. LXXXV, p. 481.

(***) Troost et Hautefeuille, *Ann. de phys. et de chimie*, 1874, t. XXXII. — *C. r.*, 1867, t. LXIV, p. 608.

(****) Lemoine, *Ann. de phys. et de chimie*, 1877, t. XII, p. 145; 1871, t. XXIV, p. 129.

équilibres chimiques n'est évidemment pas le seul que l'on puisse envisager. De même que les problèmes de la mécanique rationnelle peuvent être résolus par des méthodes très différentes reposant sur la considération soit des *forces*, soit de la *quantité de mouvement*, soit du *travail*, il est possible de donner pour point de départ aux théories de la mécanique chimique des bases très différentes. Mais, bien entendu, ces théories une fois arrivées à leur perfection devront conduire à des résultats identiques et de plus pouvoir être directement rattachées l'une à l'autre, comme on le fait en mécanique, où l'on peut passer très facilement de la considération des forces à celle du travail et réciproquement. Aujourd'hui les différentes théories chimiques ne sont encore qu'ébauchées, il n'est pas possible de les rattacher rigoureusement les unes aux autres; il serait même dangereux d'essayer de le faire, on s'exposerait à tomber dans de graves erreurs, soit en faisant les rapprochements dans une fausse direction à l'aide d'hypothèses hasardeuses, soit au contraire en accentuant des divergences destinées à disparaître d'elles-mêmes par les progrès de la science. Toute tentative de rapprochement entre le magnétisme et l'électricité lorsqu'on ne connaissait encore de ces phénomènes que les propriétés de la pierre d'aimant et celles du bâton de verre frotté, n'aurait pu être d'aucune utilité pour les progrès de la science; la découverte de l'action mutuelle des courants a permis seule l'assimilation des aimants aux solénoïdes. Il faut en chimie avancer avec la même prudence. Dans cette étude je développerai donc un seul point de vue, celui qui m'a guidé dans mes recherches personnelles, sans me préoccuper de savoir s'il est actuellement d'accord avec les théories similaires, estimant que cet accord se fera de lui-même le jour où les progrès de la science le permettront.

Applications pratiques. — Ces recherches, d'ordre plutôt théorique, sont susceptibles d'applications pratiques beaucoup plus immédiates qu'on ne serait tenté de le croire. C'est qu'en effet les phénomènes d'équilibres chimiques jouent un rôle capital dans toutes les opérations de la chimie industrielle. Les matières premières que nous trouvons dans la nature et que nous devons utiliser, sont toutes, si nous en exceptons le carbone et le soufre, des corps composés généralement oxydés, souvent même des sels, en un mot des composés arrivés à un tel degré de saturation qu'ils ont dégagé déjà presque toute la chaleur qu'ils pouvaient fournir. Ils n'ont plus que des affinités très faibles; mis en présence l'un de l'autre ils ne donnent lieu qu'à des réactions limitées des équilibres; les transformations sont incomplètes, les rendements sont limités. La connaissance des circonstances qui peuvent augmenter ces rendements présente une grande importance au point de vue purement industriel. Je rappellerai à ce propos un exemple topique bien connu de tous les métallurgistes.

On sait que dans le haut fourneau la réduction de l'oxyde de fer est produite par l'oxyde de carbone d'après la réaction

$$Fe^2O^3 + 3CO = 2Fe + 3CO^2.$$

Mais le gaz sortant du gueulard renferme une proportion notable d'oxyde de carbone qui emporte ainsi une quantité importante de chaleur non utilisée. — Pensant que cette réaction incomplète provenait d'un contact insuffisamment prolongé entre l'oxyde de carbone et les minerais de fer, on a augmenté les dimensions des hauts fourneaux; en Angleterre, on leur a donné jusqu'à 30 mètres de hauteur. Mais la proportion d'oxyde de carbone évacué par le gueulard n'a pas diminué (*). Ce qui dé-

(*) Gruner, *Ann. des mines*, 1872.

montrait, par une expérience ayant coûté plusieurs centaines de mille francs, que la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone est une réaction limitée. La connaissance des lois des équilibres chimiques aurait permis d'arriver beaucoup plus rapidement, et surtout beaucoup plus économiquement, à une conclusion semblable. Ces lois nous apprennent en effet :

1° Que la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone est nécessairement limitée par la réaction inverse, oxydation du fer par l'acide carbonique;

2° Que la limite, c'est-à-dire le rapport $\frac{CO}{CO^2}$, est indépendant de la pression, parce que la réaction se produit sans changement de volume;

3° Que cette limite varie peu avec la température parce que la réaction dégage peu de chaleur.

Une expérience de laboratoire, faite dans des conditions de pression et de température quelconques, aurait suffi pour fixer la valeur normale de ce rapport $\frac{CO}{CO^2}$. En le rapprochant du résultat obtenu aux hauts fourneaux de dimensions moyennes, on aurait reconnu qu'il ne restait que peu de chose à gagner par un accroissement de dimensions.

Les réactions limitées intervenant ainsi dans les opérations de la chimie industrielle sont en nombre illimité. Je citerai les réactions utilisées par Balard pour retirer des eaux de la mer le sulfate de soude, le chlorure double de magnésium et de potassium et finalement le chlorure de potassium; celles qui servent à préparer le salpêtre de conversion, etc. Souvent, au contraire, les réactions limitées sont nuisibles et il faut chercher à abaisser la limite à son minimum; c'est le cas de la décomposition par l'eau des aluminates et silicates calciques qui entraîne la destruction progressive des mortiers hydrauli-

ques. J'arrête là une énumération qui pourrait être prolongée indéfiniment.

Division du travail. — Cette étude sera divisée en trois parties, comprenant ensemble treize chapitres :

1re PARTIE. — *Lois rigoureuses de l'équilibre.*

Le 1er *chap.*, *De l'équilibre en général*, traitera de la nature de l'équilibre, de ses diverses variétés et de sa distinction d'avec certaines transformations non réversibles qui restent limitées par suite de la présence de résistances passives.

Le 2e *chap.*, *Des facteurs de l'équilibre*, précisera quelles sont les conditions dont dépend l'état d'équilibre d'un système donné.

Le 3e *chap.*, *Principe d'opposition de la réaction à l'action*, établira une relation de signe entre le sens des variations des facteurs de l'équilibre et celui de la déformation du système sur lequel ils agissent.

Le 4e *chap.*, *Principe d'équivalence*, donnera la condition pour que deux éléments distincts puissent être substitués l'un à l'autre dans un système donné sans altérer son état d'équilibre.

Le 5e *chap.* montrera que les deux principes de la thermodynamique permettent d'établir, entre les variations simultanées des divers facteurs de l'équilibre, une relation nécessaire et suffisante pour que l'état d'équilibre persiste sans aucune déformation du système.

2e PARTIE. — *Lois approchées de l'équilibre.*

Le 6e *chap.* traitera de l'*Intégration de l'équation différentielle d'équilibre.*

Le 7e *chap.* traitera de l'*Équilibre indifférent.*

Le 8e *chap.*, *Équilibre isotherme des systèmes gazeux*, et le 9e *chap.*, *Équilibre isotherme des systèmes liquides*,

montreront comment la relation précédente peut, quand il y a déformation du système, être généralisée en s'aidant de certaines lois expérimentales approchées.

Le 10e *chap.*, *Équilibre complexe*, traitera du cas où plusieurs systèmes en équilibre simple se trouvent rapprochés.

Le 11e *chap.*, *Constante d'intégration*, aura pour objet de déterminer les constantes d'intégration des équations différentielles précédemment établies.

Le 12e *chap.*, *Résumé et conclusion*, donnera le résumé des résultats obtenus.

3e PARTIE. — *Considérations théoriques.*

Le 13e *chap.* indiquera quelques hypothèses simples qui permettent de résumer les lois précédemment établies.

Unités de mesure. — Les grandeurs numériques dont il sera fait usage dans ce travail seront exprimées au moyen des unités suivantes :

Longueur.	le mètre
Poids	le kilogramme
Chaleur.	la grande calorie
Force électromotrice.	le volt.

La pression sera donc exprimée en kilogrammes par mètre carré. Une pression de 1 atmosphère ou 760 millimètres vaudra 10.333 kilogrammes. L'unité de travail sera le kilogrammètre, qui vaut 1/424 de calorie.

Les quantités d'énergie calorifique, mécanique, électrique dégagées dans les réactions chimiques seront rapportées à la molécule ($22^{lit},32$) pour les corps gazeux, et à l'équivalent pour les corps solides ou liquides.

Ces quantités d'énergie seront affectées, comme l'usage en prévaut en thermodynamique, du signe + ou —

suivant qu'elles sont gagnées ou perdues par le système des corps en réaction. C'est la convention contraire de celle qui a prévalu en thermochimie où l'on considère comme positives les quantités de chaleur gagnées par le calorimètre et, par suite, perdues par le corps. Précisons par un exemple :

La vaporisation de l'eau, rapportée à une molécule	=	18^{gr},
mettra en jeu à la température de 0 une quantité de chaleur.	=	$+ 10^{cal},35$
mettra en jeu à la température de 0 une quantité de travail	=	$- 228^{kg},8$

PREMIÈRE PARTIE.

LOIS RIGOUREUSES DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE.

CHAPITRE I.

DE L'ÉQUILIBRE EN GÉNÉRAL.

De la nature des phénomènes chimiques. — Avant de chercher à préciser ce que l'on doit entendre par équilibre chimique, il peut être utile de définir ce que l'on entend par phénomènes chimiques. La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène est un phénomène chimique qui se manifeste tout d'abord par un changement profond dans les propriétés des corps mis en présence. L'hydrogène et l'oxygène, corps gazeux, sont remplacés par l'eau, corps liquide jouissant de propriétés essentiellement différentes. En même temps il se produit un dégagement considérable de chaleur, suffisant pour produire une flamme ; de l'énergie existant à l'état latent dans les deux gaz passe à l état sensible par le fait de la combinaison. Il en est de même pour l'oxydation du carbone, du soufre, la chloruration des métaux, la combinaison

de la baryte, de la chaux avec les acides, avec l'eau. Parmi ces combinaisons chimiques, les unes dégagent plus de chaleur, les autres moins, l'hydratation de la chaux dégage beaucoup de chaleur, celle du sulfate de chaux presque pas. Les propriétés des composés diffèrent plus ou moins de celles des composants; l'oxyde de fer ne saurait être rapproché ni de l'oxygène, ni du fer; mais dans le sulfate double de fer et de potasse il serait bien difficile de trouver une différence importante entre le sel double et les sels composants simplement mélangés, et par suite, entre la combinaison chimique et le mélange, qui forment une chaîne continue.

La dissolution ne saurait pas davantage être séparée des phénomènes chimiques; elle est accompagnée, elle aussi, de variations importantes dans les propriétés des corps en présence, de transformations notables d'énergie latente en énergie sensible. Les mélanges isomorphes, les verres, les alliages, que l'on pourrait appeler des dissolutions mutuelles de corps solides, sont de véritables combinaisons chimiques à proportions variables, comme le disait très justement Berthollet. La formation des mélanges isomorphes de sels est accompagnée de dégagement de chaleur, de variations de propriétés aussi importantes que dans les sels doubles. Les propriétés de la dolomie ne sont pas exactement la somme de celles du carbonate de magnésie et de chaux, puisqu'elle est peu attaquable par les acides. Les combinaisons cristallisables en proportions indéfiniment variables du soufre et du sélénium, ou des métaux entre eux, diffèrent-elles du mélange isomorphe? C'est une simple question de sentiment; on peut affirmer ce que l'on veut, puisque tous les corps cristallisés sont pseudo-cubiques, comme l'a fait voir M. Mallard, et, par suite, sensiblement isomorphes.

La transformation dimorphique du phosphore blanc en phosphore rouge est encore une réaction chimique carac-

térisée par un dégagement énorme de chaleur, des différences considérables entre les propriétés des deux corps opposés. La transformation dimorphique du soufre octaédrique en soufre prismatique ne se manifeste, au contraire, que par des phénomènes à peine sensibles bien plus faibles que ceux qui accompagnent la fusion du soufre ou sa volatilisation. Il n'y a pas non plus démarcation possible entre les changements d'états et les réactions chimiques.

Il n'y avait entre les phénomènes physiques et chimiques qu'une seule barrière, qui a été supprimée par H. Sainte-Claire Deville, c'est la *réversibilité*. Toutes transformations réversibles, c'est-à-dire disparaissant avec les causes qui les avaient amenées, élévation de température ou autre, étaient dites physiques, c'était le cas de la fusion par exemple ; toutes les transformations non réversibles, telles que la combustion de l'hydrogène, étaient dites chimiques. Mais, devant les analogies innombrables existant d'autre part entre ces deux ordres de phénomènes, H. Sainte-Claire Deville, par une vue profondément philosophique, était arrivé à la conviction qu'il devait y avoir analogie aussi quant à la réversibilité, que toutes les réactions chimiques devaient devenir réversibles dans des conditions convenables de pression et de température. Le fait est hors de doute aujourd'hui et au-dessus de toute discussion; il ne sera donc fait dans cette étude aucune distinction semblable, on admettra que toutes les transformations physico-chimiques sont des faits de même nature.

Maintenant on peut se poser une seconde question : y a-t-il une distinction entre les phénomènes physico-chimiques et les phénomènes mécaniques, la compressibilité, l'élasticité par exemple. Evidemment la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène ne semble pas à première vue

analogue à l'allongement d'un morceau de caoutchouc. Mais si au lieu de rapprocher les deux termes extrêmes, on procède de proche en proche, on sera aussi embarrassé pour établir une démarcation que dans les cas des phénomènes physiques et chimiques. Il y a passage gradué des changements d'état, et des transformations dimorphiques à la simple dilatation calorifique, et celle-ci ne saurait guère être séparée de la dilatation produite par des actions mécaniques. Le soufre, par exemple, éprouve des transformations dimorphiques, fond et se se volatilise sous l'influence d'une élévation de température. Ces transformations sont accompagnées d'absorption de chaleur, de changement de volume; de plus, pendant qu'il est liquide, si on continue à l'échauffer, on voit à chaque instant son coefficient de dilatation, sa chaleur spécifique, sa couleur, toutes ses propriétés se modifier progressivement. Il est à l'état de transformation chimique continue. Un corps dont le coefficient de dilatation, la chaleur spécifique seraient constants éprouve-t-il des modifications d'une nature essentiellement différente. Cela est bien douteux, et d'ailleurs il n'existe pas de corps jouissant de cette constance conventionnelle. La dilatation d'un corps sous l'action de la chaleur no saurait donc être distinguée de toutes les transformations physico-chimiques plus accentuées qu'il est susceptible d'éprouver. Mais la dilatation d'un corps ne présente aucune différence, qu'elle soit produite par un changement de température ou un changement de pression. L'effet produit par le phénomène physique ou le phénomène mécanique est identique.

Il y a donc continuité complète entre les transformations physico-chimiques et les transformations mécaniques dont un même corps peut être le siège. Toutes les modifications qu'un corps peut éprouver dans une quelconque de ses propriétés appartiennent à une même catégorie de phénomènes dont les lois doivent être, sinon

identiques, au moins extrêmement semblables. Les lois aujourd'hui bien connues des phénomènes mécaniques doivent par une généralisation convenable devenir applicables aux phénomènes chimiques.

De la nature de l'équilibre; de la réversibilité. — La nature de l'équilibre en particulier devra être semblable, qu'il s'agisse de transformations d'un ordre quelconque. Prenons d'abord un exemple simple d'ordre purement mécanique, celui qui nous est fourni par un corps flottant.

Un corps léger immergé dans l'eau s'élèvera dans l'eau jusqu'à la surface et s'arrêtera à une certaine position dite *d'équilibre;* son déplacement est donc seulement *limité.*

Si on laissait tomber le corps dans le liquide au lieu de l'y avoir immergé, il s'arrêterait encore dans la même position. L'état d'équilibre est indépendant des états antérieurs par lequel le système est passé.

Si l'on vient à changer la densité du liquide, le poids du flotteur, celui-ci se déplacera pour prendre une nouvelle position d'équilibre. Cet état d'équilibre dépend donc de certaines conditions que l'on rattache en mécanique à certaines entités abstraites appelées *forces.* Pour éviter l'emploi de ce mot vague, cause de fréquentes équivoques, nous désignerons sous le nom de *facteur de l'équilibre* les diverses grandeurs dont les variations peuvent entrainer une déformation d'un système actuellement en équilibre. Le poids du corps flottant, la densité du liquide sont dans le cas actuel les facteurs de l'équilibre.

Après avoir modifié la grandeur de l'un des facteurs de l'équilibre, le poids du corps flottant, de manière à amener une déformation du système, si l'on ramène le poids à sa valeur primitive, le corps flottant revient à sa position primitive. La déformation du système est dite *réversible.*

Prenons en second lieu un exemple d'équilibre physique, la dilatation d'une barre de métal soumise à l'action de la chaleur ; ici encore la déformation produite par l'échauffement sera limitée et réversible, l'état d'équilibre sera indépendant des états antérieurs du système ; il dépendra seulement d'un facteur spécial, la température. C'est dans ce cas encore la réversibilité qui caractérise l'état d'équilibre.

Il faut remarquer que la déformation limitée qui accompagne souvent l'état d'équilibre n'est pas à elle seule l'indication certaine d'un semblable état ; toute déformation limitée n'est pas nécessairement réversible. Un corps immergé dans un liquide visqueux, un corps rugueux placé sur une surface inclinée pourront éprouver des déplacements limités qui, dans aucun cas, ne seront réversibles, la position d'arrêt dépend des états antérieurs par lesquels le système est passé. Les lois de phénomènes semblables sont entièrement différentes de celles de l'équilibre proprement dit. On ne songerait jamais à confondre sous une même dénomination des choses aussi différentes que le pseudo-équilibre résultant de la présence de résistances passives et l'équilibre des corps pesants dans un système sans frottement.

Les réactions chimiques dans lesquelles je comprends les changements d'état donnent lieu également à des phénomènes d'équilibre ; elles peuvent s'arrêter avant d'être complètes dans un état stable indépendant des états antérieurs du système, et les déformations du système en équilibre sont réversibles, c'est-à-dire que l'état du système redevient identique à lui-même en même temps que les conditions extérieures au milieu desquelles il est placé.

La vaporisation de l'eau, la fusion de la glace, la transformation dimorphique de l'iodure d'argent, la dissociation du carbonate de chaux, l'efflorescence des sels, la

dissociation de la vapeur d'iodure de mercure, de la vapeur d'iode, la dissolution des sels, la décomposition du sulfate de mercure par l'eau, les doubles décompositions des sels, l'éthérification, l'action de la vapeur d'eau sur le fer sont des exemples bien connus d'équilibres chimiques.

Prenons, par exemple, la dissociation du carbonate de chaux. Un certain poids de ce corps enfermé dans un vase clos et chauffé à 812 degrés se décompose, mais la décomposition reste limitée, elle s'arrête dès que la pression de l'acide carbonique est de 1 atmosphère. A la même température de l'acide carbonique et de la chaux en proportion équivalente au carbonate employé se combinent partiellement pour arriver à un mélange de carbonate, d'acide carbonique et de chaux identique à celui qui provient de la décomposition du carbonate. *L'état d'équilibre est donc indépendant des états antérieurs du système.* Enfin si on élève la température, la décomposition augmente, la température est donc un *facteur* de l'équilibre. A la température de 870 degrés, la tension de l'acide carbonique décomposé a doublé ; mais si on ramène la température à 812 degrés, la tension de l'acide carbonique reprend sa valeur primitive de 1 atmosphère. Les déformations du système considéré sont donc *réversibles.* Ce sont bien là tous les caractères reconnus antérieurement dans les équilibres mécaniques.

La réversibilité dans les réactions chimiques est parfois assez difficile à reconnaître ; celles-ci ne se produisent jamais avec une vitesse instantanée, et si on ne leur laisse pas le temps de se produire, il semble parfois qu'en partant des deux états opposés d'un même système on n'arrive pas à la même limite. Dans l'éthérification, par exemple, la limite n'est atteinte à la température ordinaire qu'après plusieurs années ; dans la dissociation de l'acide iodhydrique, de l'oxyde d'argent, l'efflorescence

des sels, la transformation dimorphique du soufre, de l'iodure de mercure, c'est encore par journées qu'il faut compter le temps nécessaire; pour la dissociation du carbonate de chaux, de l'hydrate de chlore, quelques heures suffisent. Dans la vaporisation, la fusion de l'eau et des métaux, la dissociation de la vapeur d'eau, c'est à peine s'il faut compter par fractions de seconde le temps nécessaire, mais cette durée pourtant n'est jamais nulle. On ne s'est pas toujours préoccupé assez du temps nécessaire à l'achèvement des réactions, et les résultats d'un grand nombre d'expériences sur les équilibres chimiques se sont ainsi trouvés faussés.

La réversibilité d'une transformation est souvent masquée par une altération irréversible qu'éprouve accidentellement un des corps en présence. Soit un ressort formé de plusieurs brins de caoutchouc auquel on suspend un poids. C'est là un système en équilibre dont les déformations sont réversibles, mais si on fait varier la grandeur du poids dans des limites trop considérables un des brins de caoutchouc pourra se casser. Il est bien certain alors qu'en ramenant le poids à sa grandeur primitive le ressort ne reprendra pas sa longueur première. La déformation d'un ressort est pourtant parfaitement réversible, mais, dans le cas actuel, on a considéré deux ressorts différents. Le passage seul du ressort intact au ressort altéré n'est pas réversible.

Des anomalies semblables se produisent fréquemment dans les transformations chimiques. Prenons, par exemple, de l'iodure jaune de mercure, il est soluble dans l'alcool. Sa dissolution donne lieu à un phénomène d'équilibre réversible; mais il arrive souvent au cours des expériences que l'iodure jaune se transforme spontanément en iodure rouge. La dissolution de ce nouveau corps sera encore réversible, mais si l'on voulait comparer la solubilité de l'iodure de mercure avant et

après sa transformation, on trouverait des coefficients de solubilité différents. De même, en chauffant du phosphore blanc on obtient une tension de vapeur déterminée à une température donnée. La vaporisation du phosphore blanc est réversible. Mais bientôt le phosphore blanc se change en phosphore rouge et la tension de vapeur limite à une température donnée prend une valeur différente. L'altération du corps mis en expérience est rendue très nette dans les exemples précédents par les changements de coloration, mais il n'en est pas toujours ainsi. La dissolution du sulfate de soude dans l'eau à la température ordinaire peut donner trois coefficients de solubilité distincts suivant que l'on a affaire au sel anhydre, au sel à sept ou à dix molécules d'eau. En mettant en expérience du sel anhydre, il se transforme spontanément au bout d'un certain temps en sel à 7HO si on opère en tube scellé, et en sel à 10HO si on opère à l'air libre. On conçoit que des altérations semblables des corps en expérience puissent passer inaperçues ; c'est là sans doute qu'il faut chercher l'explication de certaines anomalies signalées par divers savants. D'après M. Joulin (*), le carbonate de manganèse présenterait des tensions limites de dissociation différentes, suivant que l'on a ou non chauffé préablement ce corps à 250 degrés ; il est très probable qu'à une température élevée ce sel éprouve une transformation dimorphique non réversible. D'après M. Engel (**), la décomposition par l'eau du bicarbonate double de magnésie et de potasse conduit à des limites différentes suivant les états antérieurs par lesquels a passé le système. Le dimorphisme et les différents états d'hydratation du carbonate de magnésie suffisent sans doute pour en donner l'explication.

(*) *Ann. de phys. et chim.*, 1873, t. XXX, p. 276.
(**) *C. r.*, t. CI, p. 749.

Si parfois la réversibilité d'une transformation chimique peut passer inaperçue, il peut arriver inversement qu'une transformation non réversible paraisse l'être. Il ne suffit pas en effet pour qu'une transformation soit réversible qu'il soit possible de ramener le système à son état initial par un procédé quelconque, il faut qu'il puisse y revenir en passant par les mêmes états intermédiaires que dans la transformation primitive. Ainsi en mettant en communication deux réservoirs à des niveaux différents, l'eau s'écoulera du plus élevé dans le plus bas, et l'on pourra ramener l'eau dans le réservoir supérieur avec une pompe. L'eau revient à son point de départ, elle suit un cycle fermé de déplacement, qui n'est pas réversible, car il ne peut être suivi que dans un seul sens. De même, l'iodure jaune de mercure se transforme spontanément à la température ordinaire en iodure rouge, et l'iodure rouge peut être ramené à l'état d'iodure jaune en le chauffant à 160° et refroidissant, ou dissolvant dans l'alcool et évaporant. C'est là encore un cycle de transformation fermé, mais non réversible. Cette transformation de l'iodure jaune en iodure rouge à la température ordinaire ne doit donc pas être considérée comme rentrant dans la catégorie des équilibres chimiques. Cette transformation est réversible à une seule température, à 160°; là seulement il y a équilibre. De même pour la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge que l'on cite souvent, mais à tort, comme un exemple d'équilibre chimique. Dans toutes les expériences faites jusqu'ici, on n'a jamais obtenu la transformation réversible des deux variétés du phosphore. On lui a seulement fait décrire un cycle fermé, transformation directe non réversible du phosphore blanc en phosphore rouge, vaporisation du phosphore rouge et condensation de la vapeur à l'état de phosphore blanc. Il est certain qu'à une température donnée cette transforma-

tion deviendrait réversible comme celle de l'iodure de mercure, mais jusqu'ici on n'a pas réussi à se placer dans les conditions voulues.

Enfin, il faut bien se rappeler que toutes les réactions limitées ne sont pas réversibles, pas plus que ne l'est le déplacement d'un flotteur dans un liquide visqueux, d'un corps solide frottant sur un autre. Le zinc, par exemple, s'oxyde superficiellement à l'air, mais la réaction s'arrête bientôt, elle est limitée. Il n'y a évidemment pas là d'équilibre chimique, la formation d'une couche imperméable d'hydrocarbonate de zinc empêche le contact du métal et de l'oxygène et arrête seule la réaction. Le mécanisme du phénomène ne fait de doute pour personne dans ce cas; mais l'évidence n'est pas toujours la même. La carbonatation de la chaux par exemple n'est jamais complète; pour reconnaître la réversibilité de la dissociation du carbonate de chaux, il faut que la chaux soit en très grand excès par rapport à l'acide carbonique qui doit entrer en combinaison. Sans cela on voit bientôt la réaction se ralentir et finir par s'arrêter complètement, même aux températures où la tension de dissociation du carbonate de chaux est insensible. On se trouve alors en présence d'une réaction limitée analogue à l'oxydation du zinc. La combinaison est arrêtée par des résistances passives dont la nature peut nous échapper plus ou moins complètement, mais dont il ne faut pas pour cela confondre les effets avec les phénomènes d'équilibre proprement dit. De semblables réactions limitées paraissent pouvoir se produire dans les systèmes gazeux eux-mêmes; cela semble du moins résulter des expériences de M. Ditte sur la dissociation de l'hydrogène sélénié.

Quoi qu'il en soit, toutes les réactions limitées dont la réversibilité n'a pu être établie par l'expérience ou au moins rendue extrêmement vraisemblable par ce que l'on sait des réactions analogues, doivent être distinguées avec

soin des équilibres proprement dits. Il ne faut pas chercher à faire rentrer les unes et les autres sous des lois communes, pas plus qu'en mécanique, dans l'étude des lois de la pesanteur, on ne confond les systèmes dans lesquels il existe des résistances passives avec ceux qui n'en présentent point. On ne songerait jamais à déterminer la direction de la verticale en se servant d'un pendule porté sur des tourillons à frottement dur. Ce n'est pas davantage dans l'étude des réactions chimiques non réversibles qu'il faut chercher à reconnaître les lois de l'équilibre. Tant que l'on ne s'est proposé que de formuler des règles empiriques vraies seulement dans la majorité des cas, le mal n'était pas grand de confondre ensemble des faits de nature différente; on en était quitte pour ranger ensuite quelques-uns d'entre eux dans la catégorie des exceptions. Mais aujourd'hui nos connaissances chimiques sont assez avancées pour que nous puissions prétendre arriver à établir les lois rigoureuses des phénomènes d'équilibre. Ce n'est plus la majorité des cas, c'est la totalité des cas qu'il faut embrasser. Une seule exception suffit pour établir la fausseté d'une loi; le nombre des cas favorables peut être énorme, cela ne prouve rien. Considérons, par exemple, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge; le phosphore blanc se transforme par échauffement en phosphore rouge avec *dégagement de chaleur*. Si l'on faisait de cette réaction un phénomène d'équilibre, elle serait une exception au principe de l'opposition de l'action et de la réaction que je formule plus loin, et la seule connue, cela suffirait pour en établir l'inexactitude. Si j'insiste ainsi longuement sur la distinction bien connue des phénomènes réversibles et non réversibles, c'est que les chimistes n'ont pas toujours accordé à ces considérations l'attention qu'elles méritent : en ne respectant pas suffisamment cette distinction importante, ils ont introduit de grandes complications dans l'étude des équilibres chimiques.

Équilibres complexes. — Les équilibres considérés jusqu'ici étaient simples par leur nature, mais on conçoit facilement l'existence d'équilibres complexes résultant de la juxtaposition ou de la superposition de plusieurs de ces phénomènes simples; tantôt les divers phénomènes simples se succèdent pendant les déformations du système en équilibre, tantôt ils se produisent simultanément. Les systèmes mécaniques peuvent en donner de nombreux exemples, j'en citerai seulement deux. En premier lieu, un flotteur se déplaçant dans deux liquides superposés de densité différente. En traversant la surface de séparation, il doit y avoir un changement brusque dans la loi de son déplacement; c'est le cas de deux équilibres simples se succédant l'un à l'autre. En second lieu, comme exemple d'équilibres simultanés, on peut prendre un flotteur renfermant une masse gazeuse compressible. Il y a simultanément équilibre de la masse gazeuse soumise à des pressions variables, équilibre du flotteur dont le volume est variable par le fait de la compression de la masse gazeuse. L'étude de semblables phénomènes est très complexe tant qu'on n'a pas réussi à faire l'analyse des divers phénomènes élémentaires qui les composent. Si l'on ne soupçonnait pas, dans le premier cas la présence du liquide sous-jacent, dans le second cas celle de la masse d'air compressible, on se trouverait en présence d'anomalies qui sembleraient inexplicables par les lois seules de la pesanteur.

Les équilibres complexes sont très fréquents dans les réactions chimiques; comme exemple d'équilibres successifs, je citerai d'abord la vaporisation de l'eau et de la glace de part et d'autre de la température zéro. La courbe des tensions de vapeur doit présenter une variation brusque à cette température; le même fait se produit comme je l'ai fait voir pour la tension de dissociation de l'hydrate de chlore à la température de congélation de l'eau de

chlore. Il en est de même encore pour les courbes de solubilité des sels présentant des changements réversibles d'hydratation comme le sulfate de soude ou des transformations dimorphiques comme l'azotate d'ammoniaque. Faute d'avoir saisi la raison d'être des irrégularités apparentes des courbes de solubilité, la plupart des auteurs de travaux sur ce sujet, s'inspirant d'une idée mal entendue du principe de continuité, ont fait disparaître tous les angles saillants de ces courbes par des raccords plus ou moins fantaisistes. Les décompositions des sels par l'eau présentent les mêmes phénomènes ; pour le chlorure d'antimoine, la transformation de l'oxychlorure SbO^2Cl en Sb^2O^5Cl amène des perturbations analogues au changement d'hydratation des sels ; de même encore, pour la double décomposition saline, quand la concentration devient suffisante pour amener la précipitation d'un sel dissous.

Comme exemple d'équilibres simultanés, je citerai : la vaporisation du chlorhydrate d'ammoniaque qui paraît donner un mélange de la vapeur du sel et des produits de sa dissociation qui sont en équilibre entre eux et en même temps avec le sel solide ; la vaporisation du soufre, de tout point comparable à celle du chlorhydrate d'ammoniaque si l'on admet pour sa vapeur deux états moléculaires distincts correspondant aux deux densités limites ; la décomposition des sels, du sulfate de mercure par exemple, par de l'eau renfermant un acide étranger tel que l'acide chlorhydrique ; la solubilité des sels dont la dissolution renferme simultanément plusieurs hydrates différents, telle que celle du chlorure de calcium dans l'eau, du chlorure de cobalt dans l'eau acidulée chlorhydrique.

Des variétés de l'équilibre. — La nature de l'équilibre présente diverses variétés, on distingue comme cas général :

L'équilibre proprement dit ou équilibre stable.
L'absence d'équilibre.

Comme cas particulier :

L'équilibre indifférent.
L'équilibre instable.

L'équilibre *stable* sera celui d'un flotteur plus léger que l'eau ; déplacé de sa position d'équilibre, il y revient aussitôt que la cause qui l'a déplacé a disparu. C'est l'équilibre proprement dit, celui dont j'ai exclusivement parlé jusqu'ici. Il n'y a pas lieu d'y revenir à nouveau.

L'absence d'équilibre est l'état d'un corps retenu par une résistance passive en dehors de sa position d'équilibre. C'est l'état d'un flotteur plus lourd que l'eau supporté par la tension d'un fil susceptible d'être rompu. Dans les réactions chimiques, c'est l'état d'un système susceptible d'éprouver, comme le flotteur précédent, un déplacement non réversible dans les conditions où il se trouve ; le mélange d'hydrogène et d'oxygène à la température ordinaire qui tend à former de l'eau, tous les corps explosifs, l'eau en surfusion ou en surchauffe, etc... On a pris l'habitude en chimie de dire que ces corps sont à l'état d'équilibre instable ; c'est là une expression vicieuse, on devrait dire qu'ils sont hors d équilibre.

Dans certaines positions particulières, un système en équilibre pourra pour une variation infiniment faible de l'un des facteurs passer de l'état d'équilibre à l'absence d'équilibre ; le passage peut s'effectuer de deux façons distinctes : soit un flotteur plein plus léger que l'eau dont on augmente progressivement le poids, il s'enfonce progressivement jusqu'au moment où sa densité moyenne est égale à celle de l'eau. A ce moment, il est complètement immergé et une surcharge infiniment petite suffit pour lui donner un déplacement indéfini ; il descend jus-

qu'au fond du liquide et vient s'appuyer sur le fond. A partir de ce moment, il est hors d'équilibre. En diminuant de nouveau le poids, il recommencera à flotter. C'est l'équilibre *indifférent*, caractérisé par ce fait qu'une altération infiniment petite de l'un des facteurs amène une transformation du système qui est *complète* et *réversible*. En chimie, c'est le cas de la fusion de la glace, de la vaporisation de l'eau, de la dissociation du carbonate de chaux à pression constante.

Considérons maintenant un flotteur constitué par un vase creux dont les parois soient plus denses que l'eau. En le surchargeant progressivement le liquide viendra affleurer le bord de la cavité, puis brusquement la remplira complètement et le flotteur coulera à fond. La position limite sera celle d'équilibre *instable*. Une surcharge infiniment petite suffira pour provoquer une transformation *indéfinie*, mais non *réversible* du système. On ne connaît guère en chimie d'exemple semblable, c'est-à-dire de système passant brusquement et d'une façon non réversible de l'équilibre à l'absence d'équilibre ou à un autre état d'équilibre pour une grandeur *déterminée* des facteurs de l'équilibre.

Dans les équilibres complexes il peut arriver qu'un système puisse se déplacer ou se déformer dans différentes directions; que dans certaines directions les transformations soient réversibles et ne le soient pas dans d'autres, c'est-à-dire que le corps soit en équilibre par rapport à certaines déformations et ne le soit pas par rapport à des déformations qui se produiraient dans une direction différente.

Comme exemple mécanique, je citerai un flotteur creux en bois ou en toute matière plus légère que l'eau, qui peut normalement éprouver au milieu du liquide des déplacements réversibles. Vient-on à crever la paroi, il se remplira d'eau, éprouvera un déplacement non réver-

sible pour aller atteindre une nouvelle position d'équilibre. En chimie on trouverait de nombreux exemples de systèmes en équilibre dont les déformations sont réversibles dans certaines directions et ne le sont pas dans d'autres. La sursaturation des sels rentre dans cette catégorie. A la température ordinaire une solution saturée de sulfate de soude anhydre est en équilibre au contact du sel anhydre, mais très facilement elle cristallisera en donnant du sel à sept molécules d'eau et une nouvelle dissolution moins saturée correspondant à un état d'équilibre plus stable. Celle-ci à son tour pourra laisser cristalliser du sel à dix molécules d'eau pour arriver à un nouvel état d'équilibre le plus stable de tous. De même le phosphore blanc chauffé au contact de sa vapeur saturée est à l'état d'équilibre, mais bientôt le phosphore passe à la variété rouge, la tension de vapeur diminue en même temps et il se produit un nouvel état d'équilibre plus stable que le précédent. Il est important, comme je l'ai dit précédemment, de distinguer dans ces phénomènes les transformations réversibles de celles qui ne le sont pas.

De l'objet d'une étude sur les équilibres. — Ces préliminaires posés, le but de l'étude des phénomènes d'équilibre se trouve nettement indiqué. Il s'agit, dans chaque cas particulier, de déterminer les *facteurs* de l'équilibre, puis les relations numériques qui doivent exister entre les grandeurs de ces facteurs agissant sur un système donné pour que ce dernier soit à l'état d'équilibre.

En reprenant le même exemple du flotteur, l'analyse complète du phénomène nous apprend que les facteurs de l'équilibre susceptibles de variations arbitraires sont au nombre de deux :

Le poids du corps P;
Le poids du liquide déplacé P'.

La relation numérique de l'état d'équilibre est

$$P = P'.$$

Des liaisons des systèmes en équilibre. — Une étude semblable suppose connues à l'avance les liaisons auxquelles chaque système considéré est soumis. Si au lieu de prendre un système simple sans liaisons comme l'est un flotteur isolé, nous prenons un système de deux flotteurs attachés par des fils à des poulies de diamètres différents fixées sur un même axe, nous ne pouvons chercher à déterminer les conditions d'équilibre que si nous connaissons au préalable les diamètres relatifs des deux poulies. L'équation d'équilibre serait alors :

$$P - P' = K(P_1 - P'_1),$$

en appelant K le rapport des rayons des poulies.

En chimie la dissolution d'un sel dans l'eau sera un cas d'équilibre simple dépourvu de liaisons. La dissolution d'un hydrate au contraire sera un système à liaisons ; il y aura une relation nécessaire entre la quantité d'eau mise en liberté et celle du sel anhydre formé simultanément, de même que pour les flotteurs précédents il y a une relation nécessaire entre leurs déplacements simultanés. La connaissance de ces relations nécessaires, celle de la formule des composés chimiques doit donc précéder l'étude des conditions d'équilibres. Nous voyons ainsi que la loi des proportions définies ne paraît intervenir dans les équilibres chimiques que sous forme de liaisons, qui agiront sur la grandeur de certains coefficients des formules sans avoir aucune influence sur les lois de l'équilibre, pas plus que, dans l'équilibre des systèmes pesants, les poulies, les leviers ne modifient l'application des lois générales de la pesanteur. Des dimensions de ces divers organes dépendent seulement certains coefficients laissés indéterminés dans les formules générales de l'équilibre des machines.

CHAPITRE II.

FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE.

GÉNÉRALITÉS.

La détermination des facteurs de l'équilibre chimique est le premier point à aborder. Jusqu'ici on s'est peu préoccupé de cette question dans son ensemble. On a étudié, dans un grand nombre de cas particuliers, les circonstances qui influaient sur l'équilibre sans chercher à faire aucun rapprochement de ces cas divers, sans chercher à en déduire aucune règle générale. Pour citer un exemple bien connu, celui de la décomposition des sels par l'eau, on admet que, tantôt la concentration du sel mis en présence influe sur l'état d'équilibre (bicarbonate de chaux, d'après M. Schlœsing) (*), tantôt qu'elle n'influe pas (sulfate de mercure, d'après M. Ditte) (**). Il y avait là une contradiction frappante. En fait les facteurs de l'équilibre chimique sont les mêmes quelles que soient les réactions considérées et ils sont beaucoup moins nombreux qu'on ne le suppose souvent. Ils se divisent en deux catégories distinctes :

1° Les *facteurs externes* de l'équilibre, dont la grandeur peut être modifiée indépendamment de toute altération du système en équilibre. Je montrerai qu'ils sont au nombre de trois :

Température ;
Force électromotrice ;
Pression ;

(*) Schlœsing, *C. r.*, 1872, 24 juin et 8 juillet.
(**) Ditte, *C. r.*, 1874, p. 915, 956, 1254.

correspondant aux trois formes de l'énergie libre : *chaleur*, *électricité* et *travail*.

2° Les *facteurs internes* de l'équilibre dont la grandeur est intimement liée à l'état du système en équilibre. On peut les classer sous trois chefs différents suivant qu'ils dépendent :

de la nature chimique des corps en présence,
de l'état physique —
de la condensation —

toutes circonstances auxquelles se rapporte l'énergie interne des corps.

FACTEURS EXTERNES.

Chaleur. *Température*. — La température est évidemment un des facteurs de l'équilibre; son influence est tellement manifeste que je ne m'arrêterai pas à l'établir. De l'eau, du carbonate de chaux enfermés dans une capacité close et chauffés à une température convenable donnent une certaine quantité de vapeur d'eau, d'acide carbonique, puis la réaction s'arrête. En élevant la température, l'état d'équilibre est troublé, la transformation devient plus complète. De même pour la dissociation de la vapeur d'iodure de mercure, de la vapeur d'iode, de la dissolution, des sels de leur décomposition par l'eau.

Lumière. — Mais la chaleur peut se présenter sous deux modes différents; sous un premier état elle manifeste sa présence par l'augmentation de volume du corps, par la température, c'est celui que nous venons d'étudier. Sous un second état, elle constitue la chaleur rayonnante, la lumière. Ces deux modes de la chaleur peuvent se propager, exister simultanément dans les corps transparents tout en restant parfaitement distincts. Il n'y a pas de

raison pour qu'au point de vue chimique ces deux modes de la chaleur se comportent de la même façon. En fait, la lumière, c'est-à-dire la chaleur rayonnante, détermine des phénomènes particuliers, par exemple l'altération des sels haloïdes d'argent qui est utilisée dans la photographie. L'élévation de température seule ne fait pas passer au violet le chlorure d'argent. En est-il de même pour les systèmes en équilibre chimique, la lumière, la chaleur rayonnante provoquent-elles des transformations réversibles différentes de celles qui sont dues à la simple élévation de température amenée par l'absorption de chaleur? Cela semblerait naturel *a priori;* mais, en fait, la presque totalité des réactions chimiques provoquées par la lumière ne sont pas réversibles : altération des sels d'argent, de mercure, de plomb; oxydation des matières organiques par le bichromate de potasse, le perchlorure de fer, etc. Il n'en est qu'une, à ma connaissance, pour laquelle il se peut qu'il en soit ainsi, bien que rien ne le prouve, c'est la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles des végétaux sous l'influence de la lumière. L'oxygène mis en liberté peut réoxyder des matières carbonées, pour régénérer l'acide carbonique. Il y a donc certainement là un cycle fermé, mais il est impossible de dire s'il résulte d'une suite de transformations toutes réversibles; cela semble peu vraisemblable. Dans tous les phénomènes d'équilibres où l'on a analysé l'action de la lumière, on a seulement reconnu que le système atteignait plus rapidement l'état d'équilibre correspondant aux conditions de température et de pression où il se trouvait, sans que cet état soit aucunement altéré. C'est là la conséquence que l'on peut tirer des expériences de M. Lemoine (*) sur l'acide iodhydrique, de M. Foussereau (**) sur l'altération des dissolutions de chlorure d'or.

(*) Lemoine, *Ann. de phys. et de chimie*, 1877, t. XII, p. 145.
(**) Foussereau, *Ann. de phys. et de chimie*, 1887.

On peut donc conclure de l'ensemble de ces faits que la chaleur rayonnante n'intervient comme facteur de l'équilibre que d'une façon tout à fait accidentelle, si même elle le fait jamais.

Électricité. *Force électromotrice.* — Dans tout équilibre où les deux états opposés du système considéré ne sont pas mêlés, une différence de force électromotrice à la surface de séparation entraîne une altération dans l'état d'équilibre. Soit une pile à deux liquides : cuivre — sulfate de cuivre, mercure — sulfate de mercure, dont les métaux sont mis en communication avec les armatures d'un condensateur, d'une bouteille de Leyde chargée à l'avance. Un courant traverse l'électrolyte par suite de la décharge de la bouteille et en même temps du cuivre se dépose et du mercure se dissout; quand la force électromotrice est tombée à une valeur convenable toute réaction s'arrête, il y a équilibre. Si on vient à augmenter la charge du condensateur la réaction recommence, si au contraire on la diminue la réaction se renverse, le cuivre se redissout et le mercure se précipite. Il y a donc bien là transformation limitée et réversible. De même si nous prenons une dissolution d'un sel de plomb, le courant précipite sur un des électrodes du plomb métallique et sur l'autre du peroxyde ; la réaction est encore réversible, c'est le principe même des accumulateurs ou piles secondaires. Les phénomènes de polarisation voltaïque sont du même ordre; ils ne diffèrent de l'électrolyse proprement dite que parce que la force électromotrice d'équilibre varie avec l'épaisseur du corps déposé sur les électrodes tant que cette épaisseur n'est pas suffisamment forte.

Magnétisme. — De même que la chaleur, l'électricité peut faire sentir son action de deux façons bien distinctes dans les corps conducteurs où elle se déplace

en vertu des différences de force électromotrice, ou dans les corps placés à distance où elle agit par influence en donnant naissance à des phénomènes d'induction, à des phénomènes magnétiques. Son action sous cette seconde forme se fait-elle sentir sur les systèmes chimiques en provoquant des déformations réversibles? Cette question n'a pour ainsi dire pas été abordée jusqu'ici au point de vue expérimental.

Travail. *Pression.* — L'action du troisième facteur externe de l'équilibre est également bien nette. Les systèmes en équilibre, eau et vapeur; eau et glace; carbonate, chaux et acide carbonique; iodure d'argent hexagonal et cubique, soumis à des pressions variables éprouvent des variations correspondantes. Une augmentation de pression provoque un accroissement dans la condensation de la vapeur d'eau, dans la fusion de la glace, la combinaison de l'acide carbonique, la production de l'iodure cubique. Je n'insiste pas davantage sur ces faits bien connus.

Condensation superficielle. — Il faut rapprocher de cette influence de la pression celle de la condensation à la surface des solides. Son rôle a déjà été mentionné dans les phénomènes de polarisation voltaïque. Il se fait également sentir en l'absence de toute production d'électricité. Un liquide étendu en couche mince sur un solide a une tension de vapeur d'autant plus faible que son épaisseur est plus petite. C'est à la même cause que se rattachent la condensation des gaz par les corps poreux, la variation du coefficient de solubilité des sels condensés sur les précipités très divisés comme la chaux sur l'oxyde de fer, sur le phosphate tricalcique et sur le silicate monocalcique. Cet entraînement des corps dissous par les précipités est une des causes d'erreur les plus importantes que l'on rencontre dans les analyses chimiques.

FACTEURS INTERNES.

Nature chimique. — Que la nature chimique des corps en présence ait une influence sur l'état d'équilibre, c'est une chose trop évidente pour qu'il y ait lieu de s'y arrêter. Un oxyde à l'état de dissociation et, par suite, au contact d'oxygène à une certaine tension, ne peut être remplacé par un autre oxyde sans que cette tension de dissociation varie. Deux oxydes différents d'un même corps ou de deux corps différents n'ont pas, à toute température, la même tension de dissociation. Des expériences nombreuses le font voir. De même, les coefficients de solubilité de divers hydrates d'un même sel ne sont pas les mêmes à la même température. Ce fait a été mis hors de doute par l'expérience de Lœwel sur le sulfate de soude.

Les courbes de solubilité, de tension, de dissociation de corps différents, sont donc également différentes; mais n'ayant généralement pas la même inclinaison elles pourront se couper en un point auquel se réalisera accidentellement l'égalité des tensions de dissociation, des coefficients de solubilité.

État physique. — L'analogie absolue des phénomènes de changements d'état avec les phénomènes physiques permet de prévoir que les considérations précédentes s'appliquent encore à un même corps intervenant sous des états différents. Un corps solide et un corps liquide, deux états dimorphes du même corps, n'ont pas, en général, la même tension de vapeur, le même coefficient de solubilité. Mais l'écart est parfois assez faible pour que l'expérimentation directe ne puisse le vérifier. Ainsi, entre l'eau en surfusion et la glace à la même température, on ne peut reconnaître de différence pour les ten-

sions de vapeur. On le fait, au contraire, très aisément pour les deux variétés dimorphes du phosphore. On reconnaît de même très facilement la différence de solubilité des variétés dimorphes du chlorate de soude, de l'azotate de potasse. Dans un système en équilibre où interviennent un grand nombre de corps différents, il suffit du changement de l'état physique d'un seul d'entre eux pour modifier complètement l'état d'équilibre. C'est ainsi que j'ai montré pour l'hydrate de chlore que, à la température de —6°, le passage de l'eau de l'état liquide en surfusion à l'état solide fait varier la tension du chlore de 40 p. 100 (*).

Tension de dissociation de l'hydrate de chlore à —6° :

Eau solide	250mm
— liquide.	150

Condensation. — L'état d'équilibre d'un système de plusieurs corps en présence est immédiatement troublé quand on vient à augmenter la quantité de l'un d'eux renfermé dans le système considéré; c'est-à-dire à augmenter sa pression dans les mélanges gazeux, la concentration de sa dissolution dans les mélanges liquides, en un mot sa *condensation*, si l'on convient de désigner, d'une façon générale, par ce terme la quantité de matière renfermée dans l'unité de volume. Cette influence de la condensation dont on peut citer un grand nombre d'exemples bien connus, est généralement désignée sous le nom d'*action de masse*. Je citerai, entre autres, les réactions limitées suivantes qui peuvent devenir complètes dans une direction ou dans l'autre suivant que l'on fait varier la condensation d'un des corps en présence dans un sens ou dans le sens opposé :

(*) Le Chatelier, *C. r.*, 1884, t. XCIX, p. 1074.

$$NaO, HO, 2CO^2 + 2HS \rightleftarrows NaS, HS + 2HO + 2CO^2,$$
$$Fe^2O^3 + 3H \rightleftarrows 2Fe + 3HO,$$
$$Fe^2O^3 + 3CO \rightleftarrows 2Fe + 3CO^2,$$
$$Fe^2O^3 + 3HCl \rightleftarrows Ee^2Cl^3 + 3HO,$$
$$BaO, SO^3 + NaO, CO^2 \rightleftarrows BaO, CO^2 + NaO, SO^3.$$

Cette influence de l'excès de condensation de l'un des corps en réaction pour rendre une réaction limitée plus complète est utilisée, du reste, constamment dans les opérations de la chimie analytique, ou dans celles de la chimie industrielle.

Il est donc bien établi que, dans un très grand nombre de cas, la variation de condensation d'un seul élément suffit pour altérer l'état d'équilibre d'un système, mais est-ce un facteur nécessaire de l'équilibre, peut-on affirmer qu'il n'y a pas de circonstances où cette influence ne se manifeste? Il ne servirait à rien, pour l'établir, de citer un nombre de faits concordants aussi grand qu'on le voudra; ce qu'il faut, c'est montrer qu'il n'y a aucune exception connue à cette règle. Parmi toutes les expériences faites jusqu'ici, il n'y a, à ma connaissance, que celles de M. Ditte (*), sur la décomposition des sels par l'eau, qui soient en désaccord. Les conclusions de ces expériences, reproduites par tous les traités de chimie élémentaire, sont tellement accréditées qu'elles méritent une discussion spéciale. D'après M. Ditte, la décomposition d'un sel soluble par l'eau avec formation d'un sous-sel insoluble, celle du sulfate de mercure par exemple :

$$3(HgO, SO^3) + Aq = 3HgO, SO^3 + 2(SO^3Aq),$$

serait limitée par une quantité constante d'acide sulfurique renfermée dans l'unité de volume, par suite indépendante de la quantité de sel neutre dissoute dans le même volume. En fait, les expériences de M. Ditte et

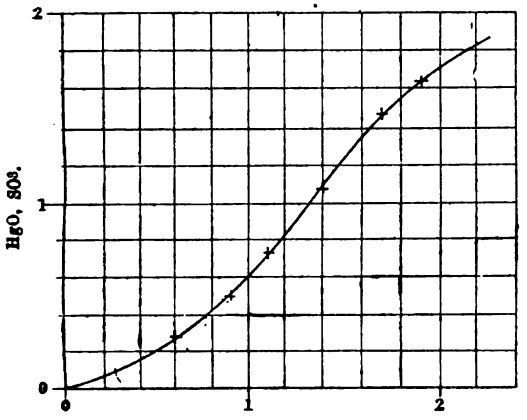
(*) Ditte, *C. r.*, 1874, p. 915, 956 et 1254.

celles que j'ai faites sur le même sujet ne montrent rien de semblable ; en analysant la liqueur surnageant le précipité on trouve des quantités d'acide sulfurique et de mercure croissant avec la quantité de sel mise en expérience, ainsi que le montre le tableau suivant qui résume les résultats d'une de mes séries d'expériences ; les chiffres représentent le nombre d'équivalents par litre.

Décomposition du sulfate de mercure par l'eau à 13°.

HgO, SO^3	0,318	0,388	0,470	0,592	0,890	1,29	1,30	1,80	2,02
SO^3	0,752	0,880	0,970	1,15	1,42	1,72	1,75	2,10	2,40

Décomposition de HgO, SO^3 à 13°.



On ne voit rien dans ce tableau qui indique la présence d'une quantité constante d'acide libre. Mais M. Ditte, admettant *a priori* que la loi des tensions fixes de dissociation du carbonate de chaux devait s'étendre à la décomposition des sels par l'eau, a été conduit à interpréter ses expériences de la façon suivante. Il admet que le mercure dissous est à deux états différents, en partie à l'état de sel neutre, en partie à l'état de sous-sulfate soluble dans l'acide sulfurique, mais non combiné à cet acide. Il calcule les proportions de sel et de sous-sel de façon à satisfaire à la loi énoncée. Cette dernière n'est

donc qu'une simple hypothèse, et non pas une conséquence des résultats d'expériences, puisque ceux-là, au contraire, sont calculés en s'appuyant sur la loi en question supposée exacte. Cette hypothèse, déjà bien invraisemblable *a priori*, est contredite par les faits suivants. La dissolution est incolore, tandis qu'elle serait jaune si le sel basique restait inaltéré. On sait, en effet, que toutes les dissolutions de sels colorés sont elles-mêmes colorées. D'autre part, la chaleur de dissolution du sel basique dans l'acide sulfurique est considérable, manifestant ainsi la production d'une combinaison chimique.

Pour contrôler l'exactitude de la loi ci-dessus énoncée, l'influence directe et nécessaire de chacun des corps en réaction, j'ai cherché à en faire l'application à quelques équilibres déjà étudiés, mais où cette influence pouvait avoir passé inaperçue. Je citerai l'hydrate de chlore : $Cl^2, 8H^2O^2$.

On admettait, depuis les expériences de M. Isambert (*), qu'à une température donnée ce corps possède une tension fixe comme le carbonate de chaux. La loi précédemment établie montre qu'il ne peut pas y avoir d'analogie entre le carbonate de chaux, dont la décomposition dégage un seul corps gazeux, l'acide carbonique, et l'hydrate de chlore, qui donne un mélange de deux corps gazeux : le chlore et la vapeur d'eau. Si, par un artifice convenable, on peut faire varier la tension de l'un de ces corps, de la vapeur d'eau par exemple, celle de l'autre corps, du chlore, doit éprouver une variation correspondante et il n'y a aucune raison *a priori* pour que la somme de ces deux tensions, c'est-à-dire la tension de dissociation, reste constante. La tension de la vapeur d'eau dans les mélanges gazeux est réglée par la nature du liquide qui mouille les cristaux d'hydrate de chlore. M. Isambert

(*) Isambert, *C. r.*, 1878, p. 481.

ayant toujours opéré en présence de l'eau pure, dont la tension de vapeur est constante, devait, comme il l'a fait, trouver une tension de dissociation constante. Mais il suffit de faire dissoudre dans l'eau un corps étranger, du chlorure de sodium, de l'acide chlorhydrique, pour abaisser immédiatement la tension de vapeur de l'eau et faire varier simultanément la tension de dissociation. Voici les résultats que j'ai obtenus en opérant en présence d'eau salée et d'eau chlorhydrique :

Température	HO pure.	Solution NaCl à 10 p. 100.	Solution HCl à 3,65 p. 100.
0°	250mm	380mm	340mm
5	450	610	550

Des conclusions analogues peuvent être formulées pour la dissociation des bicarbonates alcalins. Plusieurs savants se sont déjà occupés de cette question, mais sans arriver à aucun résultat satisfaisant ; si l'on admet *a priori* la généralité de la loi des tensions fixes de dissociation, on ne peut expliquer les anomalies apparentes que présentent les expériences, par exemple les variations de la tension de l'acide carbonique à température constante. C'est que la tension de la vapeur d'eau est un facteur de l'équilibre au même titre que celle de l'acide carbonique, cette dernière doit donc être différente suivant que l'on opère en présence de l'un ou l'autre des hydrates du carbonate neutre, du sesqui-carbonate, ou en présence de leurs dissolutions à des degrés de concentration variables, toutes circonstances qui influent sur la tension de la vapeur d'eau. Des remarques analogues peuvent être étendues *a fortiori* au bicarbonate d'ammoniaque dont la dissociation met en liberté trois corps gazeux au lieu de deux.

ACTIONS DE PRÉSENCE.

Les facteurs de l'équilibre énumérés ici interviennent encore d'une autre façon dans les phénomènes chimiques

en agissant comme cause déterminante pour rapprocher de l'état d'équilibre, des systèmes hors d'équilibre; pour provoquer, par exemple, la combinaison de H + O (chaleur), la combustion des vapeurs du phosphore dans l'air en produisant la phosphorescence (pression), l'oxydation du fer passif par l'acide azotique (électricité). On est conduit à se demander si réciproquement toutes les causes déterminantes de réactions non réversibles ne peuvent pas influer sur les systèmes en équilibre, être toutes sans exception de véritables facteurs de l'équilibre. Parmi ces causes déterminantes, la plus importante de beaucoup, et qui est appelée à jouer de jour en jour un rôle plus considérable dans les progrès de la chimie, est celle des *actions de présence*. Ces actions de présence peuvent être divisées en trois catégories dont la façon d'agir ne diffère peut-être en réalité que fort peu :

1° Corps poreux;
2° Corps agissant chimiquement;
3° Organismes vivants.

Il peut sembler, à première vue, que les corps poreux influent sur l'état d'équilibre. Par exemple, en combinant l'acide sulfureux et l'oxygène sous l'action de la chaleur, la réaction est limitée et la proportion d'acide sulfurique formé très faible; en présence de la mousse de platine, au contraire, le rendement en acide sulfurique est considérablement augmenté. Mais cela tient simplement à ce que la mousse de platine permet de faire réagir les deux corps à une température plus basse et qu'à cette température la proportion normale d'acide sulfurique formé est plus considérable. C'est la température seule qui a modifié les conditions de l'équilibre. Des expériences directes ont permis, du reste, d'établir d'une façon certaine l'absence d'influence des corps poreux. M. Ditte (*) pour

(*) Ditte, *C. r.*, 1872, p. 180.

l'hydrogène sélénié et M. Lemoine (*) pour l'acide iodhydrique ont montré que le coefficient de dissociation n'était pas altéré par la présence de mousse de platine. Son seul effet est de hâter l'accomplissement des réactions qui amènent le système à l'état d'équilibre. Il ne s'agit, bien entendu ici, que de la masse gazeuse extérieure à la mousse de platine.

Les corps qui ont une action de présence nettement chimique, comme le bioxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique, les acides minéraux dans l'éthérification, la glycérine dans le dédoublement de l'acide oxalique, l'oxyde de cuivre dans la fabrication du chlore par le procédé Deacon n'influent pas davantage sur l'état d'équilibre, cela résulte d'une façon bien nette des expériences de M. Berthelot sur l'éthérification. Lorsque parfois la limite de la réaction parait modifiée comme dans la fabrication de l'acide sulfurique, du chlore, c'est que, grâce aux actions de présence, on a pu abaisser la température nécessaire pour obtenir une réaction. C'est dans ce cas encore, comme dans celui des corps poreux, la température seule dont l'influence se fait sentir comme facteur de l'équilibre.

Les organismes vivants, animaux et plantes parfaitement organisés, ou simples microbes, donnent naissance à des réactions spéciales, comme la formation de l'urée, la fermentation du sucre. Mais aucune des réactions observées jusqu'ici ne parait être réversible ; d'ailleurs, le mécanisme de l'action de ces êtres vivants doit être de fournir certains composés définis exerçant une action chimique de présence semblable à celle des acides minéraux dans l'éthérification. C'est certainement ce qui se passe dans la digestion des animaux supérieurs qui

(*) Lemoine, *Ann. de phys. et chim.*, 1877, t. XII, p. 145.

est provoquée par l'action de présence des sucs de l'estomac.

Il ne paraît donc pas que la présence d'êtres vivants, pas plus que celle de simples composés chimiques, puisse intervenir pour modifier un système en équilibre. Ils agissent simplement comme action déterminante pour rapprocher plus ou moins complètement un système hors d'équilibre de sa position d'équilibre.

FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE ET FORCES MÉCANIQUES.

En résumé, il y a donc trois facteurs externes de l'équilibre chimique et pas davantage, qui sont :

la *température*,
la *force électromotrice*,
la *pression*,

et trois facteurs internes dépendant

de l'état chimique,
de l'état physique,
de la condensation de chacun des corps en présence.

Leur action est nécessaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de circonstance où l'influence de l'un ou de l'autre de ces facteurs ne se manifeste, contrairement à ce que l'on admettait dans certains cas pour la condensation.

Si nous voulons continuer le rapprochement des phénomènes physico-chimiques et mécaniques, nous sommes conduits à admettre que les grandeurs que j'ai désignées sous le nom de facteurs de l'équilibre correspondent aux forces mécaniques. Ce sont les véritables forces chimiques. Ce rapprochement, du reste, n'est pas nouveau, il a déjà été fait par Maxwell, dans son traité élémentaire de la chaleur (*). Ce savant a été conduit à cette conclusion

(*) Maxwell, *Theory of Heat*.

par la simple considération de l'énergie. L'énergie potentielle peut se manifester sous trois formes distinctes : énergie *mécanique*, énergie *électrique*, énergie *calorifique*. Sous ces trois formes elle peut être représentée par un produit de deux facteurs :

Énergie mécanique = pression × déplacement;

Énergie électrique = { force électromotrice × quantité d'électricité;

Énergie calorifique = température × variation de l'entropie.

Et le transport de l'énergie d'un point d'un corps à un autre, ou sa transformation d'un état à l'autre est provoquée par les inégalités d'un point à l'autre du premier de ces deux facteurs. Or, ce sont précisément là les trois forces chimiques dont les variations amènent les transformations chimiques et, par suite, le passage d'énergie latente d'un système chimique au système opposé, ou sa transformation d'énergie latente à l'état d'énergie libre. C'est-à-dire que dans tous les cas, qu'il y ait ou non phénomène chimique, les transports ou changements d'état de l'énergie sont régis par les trois mêmes facteurs.

Cette assimilation de la température et de la force électromotrice à la force mécanique semble au premier abord peu satisfaisante, parce que nous sommes habitués à envisager cette dernière à des points de vue très différents; au point de vue statique des équilibres, au point de vue dynamique du mouvement, et au point de vue métaphysique de la volonté. Au premier de ces points de vue seul l'analogie existe; il faut faire abstraction des deux autres. Il faut oublier qu'une force mécanique peut se mesurer par le produit d'une masse par une accélération; rien de semblable pour la température et la force électromotrice. Il faut oublier que nous pouvons provoquer le développement des forces mécaniques par l'action de notre volonté, il nous est impossible de dégager de la chaleur ou de l'électricité par le même procédé.

CHAPITRE III.

LOI D'OPPOSITION DE LA RÉACTION A L'ACTION.

Après avoir établi que toute altération d'un seul des trois facteurs de l'équilibre amène nécessairement une déformation d'un système en équilibre, la première question à se poser est de savoir s'il existe une corrélation entre le sens de la déformation du système et le signe de la variation du facteur. Cette relation est très simple et peut s'énoncer ainsi :

Tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré.

C'est une loi purement expérimentale ; mais elle repose sur un nombre de faits tellement considérable qu'on peut la regarder comme rigoureuse. Elle est d'une application continuelle dans les recherches chimiques ; elle m'a conduit à la prévision d'un certain nombre de faits nouveaux qui se sont tous trouvés confirmés par l'expérience.

Cette loi fait rentrer les phénomènes chimiques réversibles dans la catégorie des phénomènes *réciproques* de M. Lippmann (*); une variation de l'un des facteurs amène une déformation du système et réciproquement une déformation du système amène une variation des facteurs.

Je vais établir cette loi en passant successivement en revue les différents facteurs de l'équilibre.

(*) Lippmann, *Ann. de phys. et de chimie*. 5e série, t. XXIV, p. 145.

Température. — Toute élévation de température produit sur un système chimique en équilibre une transformation dans le sens correspondant à une absorption de chaleur, c'est-à-dire qui amènerait un abaissement de température si elle se produisait seule. Cette loi a été donnée par M. van T'Hoff (*) pour les phénomènes chimiques proprement dits, j'ai montré que sa généralité était beaucoup plus grande encore que ne l'avait supposé son auteur.

Tous les phénomènes réversibles de fusion ou de volatilisation qui sont accompagnés d'une absorption de chaleur sont produits par une élévation de température.

Nous avons étendu, M. Mallard et moi, la même loi aux transformations dimorphiques; nous avons montré que dans toutes les circonstances où ces transformations se produisent dans des conditions réversibles, c'est-à-dire donnent lieu à un équilibre, la variété stable aux températures plus élevées est celle qui se produit avec absorption de chaleur. C'est le cas de l'iodure d'argent, de la boracite et du sulfate de potasse. On pourrait citer d'autres transformations antérieurement connues auxquelles la même règle s'applique. C'est ainsi que l'on obtient par une élévation de température le passage du soufre octaédrique au soufre prismatique et au soufre insoluble, de la litharge au massicot, de l'iodure rouge de mercure à l'iodure jaune, de l'azotate de potasse prismatique à l'azotate rhomboédrique, des trois variétés de l'azotate d'ammoniaque l'une dans l'autre, etc. Toutes les fois que l'élévation de température provoque une transformation dimorphique avec dégagement de chaleur, on peut affirmer qu'elle n'est pas réversible; l'élévation de température agit comme cause déterminante pour ramener un système hors d'équilibre à sa position normale d'équilibre.

(*) Van T'Hoff, *Dynamique chimique*, p. 161.

C'est ce qui arrive dans la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, des oxydes de magnésium, de fer, de chrome, d'aluminium en oxydes cuits, etc. La transformation réversible de ces corps se produit vraisemblablement à une température trop élevée pour que nous puissions l'atteindre ; elle doit régénérer les corps primitifs mis en expérience.

Les phénomènes de dissolution donnent la vérification la plus frappante de la loi d'opposition de l'action et de la réaction. Mais, dans ce cas, les quantités de chaleurs dégagées sont souvent très faibles ; de plus, elles changent considérablement avec les conditions de l'expérience. Il faut donc préciser parmi toutes les chaleurs de dissolution celle qu'il faut considérer. D'après l'énoncé même de la loi, c'est la chaleur de dissolution d'un corps dans une dissolution du même corps saturée à une température infiniment voisine de celle à laquelle on opère. Pratiquement, pour mesurer les chaleurs de dissolution, on a l'habitude de se servir de dissolutions très étendues ; pour utiliser les nombres ainsi déterminés et les seuls connus aujourd'hui, il faut tenir compte des chaleurs de dilution suivant la formule

Dissolution à saturation = dissolution étendue — dilution,

Enfin on passe de la chaleur de dissolution à saturation à celle qui nous intéresse ici en en retranchant la quantité de chaleur résultant de l'addition, à une quantité indéfinie de la dissolution saturée, du volume d'eau nécessaire pour dissoudre à saturation le poids de sel employé :

$$\text{Dissolution d'équilibre} = \left\{ \begin{array}{l} \text{dissolution saturée — chaleur} \\ \text{d'addition.} \end{array} \right.$$

L'expérience montre que généralement toutes ces chaleurs de dissolution sont de même signe ; il y a pourtant un certain nombre d'exceptions ; le chlorure de cuivre en dissolution étendue dégage de la chaleur par sa dissolu-

tion, il en absorbe au contraire beaucoup en dissolution saturée. Cela tient à ce qu'il présente une chaleur de dilution énorme corrélative du changement d'hydratation qui se manifeste par un changement de coloration. Mais entre la dissolution à saturation et celle d'équilibre, je n'ai pas trouvé jusqu'ici de désaccord de signe, de telle sorte qu'il est loisible de se servir provisoirement de la première de ces chaleurs pour contrôler l'exactitude de la loi énoncée ici.

La dissolution de presque tous les corps solides à la température ordinaire absorbe de la chaleur et la solubilité croît avec l'élévation de température. Quelques sels pourtant ont une solubilité décroissante, ce sont l'hydrate de chaux, le sulfate de cérium, le sulfate de soude anhydre. Tous les trois dégagent de la chaleur en se dissolvant. A mesure que la température est plus élevée, la dissolution des sels tend à se faire avec un dégagement de chaleur plus grand tant par le fait des chaleurs spécifiques, comme l'a fait voir M. Berthelot, que par la disparition successive des différents hydrates dont la chaleur de dissolution est diminuée de celle de fusion de l'eau solide qu'ils renferment. Il en résulte qu'à une température suffisamment élevée tous les sels doivent présenter des solubilités décroissantes. Cette prévision de la théorie a été vérifiée par M. Étard (*) pour les sulfates qui, presque tous, ont déjà des solubilités décroissantes au-dessous de 200 degrés, c'est-à-dire dans les limites de température où les expériences sont encore possibles.

Si la chaleur de dissolution est nulle la solubilité doit être indépendante de la température; c'est sensiblement le cas du chlorure de sodium. Mais le sulfate de chaux en est un exemple plus net encore. Ce sel, d'après M. Marignac (**), présente une solubilité croissante aux

(*) Étard, *C. r.*, t. CVI, p. 740.
(**) Marignac, *Ann. de phys. et de chimie*, 5e série, t. I, p. 274.

basses températures, décroissante aux températures élevées avec un maximum entre 30 et 40. Or, il résulte précisément des expériences de M. Berthelot (*), que la chaleur de dissolution de ce sel change de signe en passant par zéro dans le même intervalle de température.

L'exactitude de cette loi a été contestée par MM. Chancel et Parmentier (**), qui ont pensé l'infirmer par leurs expériences sur la solubilité du butyrate et de l'isobutyrate de chaux.

D'après ces savants, le butyrate de chaux présenterait une solubilité croissante à froid et décroissante à chaud; pour l'isobutyrate, ce serait l'inverse. Mais, dans les deux cas, la chaleur de dissolution à saturation à froid serait positive, tandis qu'elle devrait être de signe contraire comme les variations de solubilité. L'isobutyrate ferait donc exception à la loi énoncée. Reprenant ces expériences (***), j'ai montré par l'emploi d'une méthode calorimétrique plus exacte que les chiffres publiés étaient certainement inexacts, que la dissolution du butyrate se faisait avec dégagement de chaleur. J'ai vérifié, de plus, qu'à 100 degrés le signe de la chaleur de dissolution pour les deux sels se renversait et que, par suite, l'isobutyrate et le butyrate de chaux fournissaient la meilleure preuve à invoquer à l'appui de la loi que j'ai énoncée.

Les liquides ont des chaleurs de dissolution tantôt positives, tantôt négatives; la variation de solubilité est toujours corrélative du signe de la chaleur de dissolution. La nicotine se dissout dans l'eau à la température ordinaire avec un grand dégagement de chaleur (****), et par l'échauffement se précipite de sa dissolution qui se

(*) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 131.
(**) Chancel et Parmentier, *C. r.*, 1887, t. CIV, p. 474.
(***) Le Chatelier, *C. r.*, 1887, t. CIV, p. 679.
(****) Le Chatelier, *C. r.*, 1885, 16 février.

sépare ainsi en deux couches liquides distinctes. L'éther, au contraire, dont la dissolution absorbe de la chaleur, est plus soluble à chaud.

Enfin, les gaz dégagent tous de la chaleur en se dissolvant et sont tous moins solubles à chaud qu'à froid.

Les phénomènes chimiques proprement dits obéissent à la même loi; tous les composés formés avec dégagement de chaleur, et c'est là le cas général, éprouvent une dissociation croissante par le fait de l'élévation de température; c'est le cas du carbonate de chaux, de l'acide carbonique, de l'iodure mercurique, etc. Lorsque la chaleur de réaction est nulle ou très faible, la dissociation est sensiblement indépendante de la température, pour l'acide iodhydrique par exemple. Enfin, les composés formés avec absorption de chaleur devraient présenter une dissociation décroissante par l'élévation de température. Sur ce point, les vérifications précises manquent, les corps explosifs proprement dits, qui forment la majeure partie des composés à décomposition exothermique ne sont pas susceptibles d'éprouver de transformations réversibles dans les conditions où nous pouvons les placer, il faut supposer qu'ils ne deviendraient stables qu'à des températures supérieures à celles que nous savons produire. Cette hypothèse est très vraisemblable pour ceux d'entre eux dont la synthèse peut être obtenue à une température élevée, tels que l'acétylène dans l'arc électrique, les composés oxygénés de l'azote dans l'étincelle électrique ou le mélange tonnant en combustion, c'est-à-dire à des températures égales ou supérieures à 3.000 degrés. Les conditions de formation du sulfure de carbone, de l'oxyde de carbone, semblent aussi indiquer pour ces deux corps une stabilité croissant avec la température.

Dans les phénomènes de double décomposition ou de substitution on trouve de nombreux exemples analogues. La réaction exothermique de l'hydrogène sur l'acide car-

bonique devient de moins en moins complète par l'élévation de température; la substitution endothermique du brome au chlore dans le chlorure de potassium croît avec la température. De même encore, la décomposition des sels par l'eau augmente si elle se fait avec absorption de chaleur (HgO, SO^3 et $BiO^3, 3AzO^5$), diminue au contraire si elle dégage de la chaleur, comme je l'ai fait voir pour le chlorure d'antimoine (*). On admettait, au contraire, jusqu'ici, sans l'avoir vérifié d'ailleurs, que la décomposition de tous les sels sans exception augmentait avec la température.

Si la réaction d'équilibre ne dégage que peu ou pas de chaleur, l'état d'équilibre est sensiblement indépendant de la température; c'est le cas de l'éthérification.

Jusqu'ici je n'ai considéré que des systèmes dont la température était uniforme; mais le principe s'applique encore si l'échauffement est local.

L'échauffement d'un point d'un corps conducteur amène un transport de chaleur qui a pour effet d'abaisser la température du point chauffé.

L'échauffement d'une soudure d'un circuit métallique produit un déplacement d'électricité tel que, s'il se produisait seul, il amènerait, en vertu de l'effet Peltier, un abaissement de température de la soudure chauffée.

De même, dans un élément de pile inégalement chauffé, le sens de la réaction chimique produite est déterminé par le signe de la quantité de chaleur dégagée dans la réaction. Par exemple, un fil de cuivre placé dans un tube rempli d'une dissolution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, se dissout dans les points du tube qui sont chauffés, tandis qu'il se précipite une quantité égale de cuivre dans les parties froides.

(*) Le Chatelier, *C. r.*, 1884, p. 675.

Une application intéressante pourrait être faite de ce principe aux phénomènes de diffusion; on sait qu'en chauffant une partie de dissolution on fait varier la concentration tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Le sens du phénomène doit être réglé par le signe de la chaleur de dilution. C'est sans doute sous des influences semblables que le sulfate de soude et le natron des lacs salés d'Afrique peuvent se produire par la réaction du chlorure de sodium sur les éléments du sol. J'ai reconnu (*) dans les chotts algériens que le sulfate de soude effleuri venait se concentrer à la surface du sol dont la température atteint 80 degrés au soleil, tandis que le chlorure de calcium disparaît dans la nappe aquifère dont la température est de 22 degrés.

Électricité. — *Toute variation de force électromotrice produite en un point d'un système en équilibre provoque une déformation du système qui amènerait au point considéré, si elle se produisait seule, une variation de force électromotrice de signe contraire.*

L'application du principe général de l'opposition de l'action et de la réaction est connue depuis longtemps en ce qui concerne l'électricité; je ne ferai donc que rappeler sommairement des faits bien connus :

Déplacement de l'électricité dans un conducteur entre deux points dont la force électromotrice diffère;

Effet Peltier dans un conducteur hétérogène; c'est la réciproque du phénomène thermo-électrique cité tout à l'heure à propos de la température;

Polarisation des électrodes, qui s'oppose au passage du courant;

Électrolyse; la décomposition chimique opérée tend à régénérer un courant de signe contraire; c'est le principe des piles secondaires ou accumulateurs.

(*) Le Chatelier, *C. r.*, 26 février 1877.

Il n'y a pas ici l'analogue d'un système chimique dont tous les points sont portés à la même température; l'électrisation uniforme d'un système, si elle était possible, altérerait-elle son état d'équilibre? C'est une question qui mériterait d'être étudiée.

Pression. — *L'augmentation de la pression de tout un système chimique en équilibre amène une transformation qui tend à faire diminuer la pression.*

On sait que la compression abaisse ou élève le point de fusion des corps suivant que la fusion est accompagnée d'une augmentation ou d'une diminution de volume. Nous avons établi, M. Mallard et moi (*), le même fait pour la transformation dimorphique de l'iodure d'argent. Nous avons réussi à abaisser son point de transformation jusqu'à la température ordinaire, c'est-à-dire de plus de 100 degrés sous une pression de 3.000 atmosphères. Jusque-là on n'avait réussi à le faire pour les points de fusion que de quelques degrés.

De même dans les systèmes gazeux homogènes ou non; la compression amène la condensation des vapeurs, la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux, etc. Pour les systèmes homogènes les exemples ne manquent pas non plus. Je rappellerai les expériences bien connues sur la dissociation du perchlorure de phosphore, de la molécule de soufre, d'iode, etc.; nous avons vérifié, M. Mallard et moi (**), le même fait dans la dissociation de l'acide carbonique.

Lorsque la réaction n'est accompagnée d'aucun changement de volume, l'état d'équilibre est indépendant de la pression : dissociation de l'acide iodhydrique, éthérification. Les faibles écarts observés ne dépassent guère

(*) Mallard et Le Chatelier, *C. r.*, 21 juillet 1884.
(**) Mallard et Le Chatelier, *C. r.*, 19 décembre 1881.

les erreurs d'observation, et peuvent dans tous les cas être expliqués par le léger écart entre les densités réelles et les densités théoriques, qui fait que les réactions où le nombre de molécules reste invariable. sont néanmoins toujours accompagnées d'un léger changement de volume.

Condensation. — *La variation de condensation d'un seul des éléments détermine une transformation dans un sens tel qu'une certaine quantité de cet élément disparaisse, ce qui peut diminuer sa condensation.*

C'est là l'action de masse, dont les applications sont si nombreuses dans toute la chimie.

Les expériences de M. Berthelot sur l'éthérification, de M. Lemoine sur la dissociation de l'acide iodhydrique, ont montré d'une façon très nette comment l'addition à un mélange en équilibre d'une nouvelle quantité d'un quelconque des corps en présence amène un accroissement de la réaction qui tend à faire disparaître ce corps. Ainsi l'addition d'hydrogène à l'acide iodhyrique dissocié provoque la combinaison d'une nouvelle quantité d'hydrogène à l'iode, tandis que l'addition d'acide iodhydrique provoque la décomposition d'une nouvelle quantité de ce corps; de même, dans la décomposition des sels par l'eau, du sulfate de mercure. L'addition d'acide provoque aux dépens du précipité la formation d'une nouvelle quantité de sel neutre; inversement pour l'addition de sel neutre. Les décompositions mutuelles des sels qui sont presque toujours limitées en donnent des exemples sans nombre : extraction des sels des eaux de la mer; sel mixte, sulfate de soude, chlorure double de potassium et de magnésium, par le procédé Balard; préparation du carbonate de soude par le procédé à l'ammoniaque de M. Schlœsing; décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de soude, et, en général, toutes les applica-

tions des lois de Berthollet dans lesquelles la réaction est rendue à peu près complète par l'élimination continue d'un des produits de la réaction.

Cette loi générale d'opposition de l'action et de la réaction dont je viens de développer les applications n'est que la généralisation de la *condition de stabilité* de l'équilibre des systèmes mécaniques. Cette condition bien connue est, en effet, que si on applique une force en un point d'un système en équilibre, il faut que la déformation du système amène le développement d'une force qui tende à produire un déplacement de sens contraire, c'est-à-dire d'une force de sens opposé à celle qui a été introduite; c'est ce que l'on exprime en disant que *la réaction doit être opposée à l'action*. C'est ce dernier énoncé que j'ai étendu aux équilibres chimiques. Dans ce cas, les facteurs de l'équilibre ou forces chimiques étant de nature distincte, la loi en question s'applique isolément à chacun d'eux. Lorsque la déformation peut se produire sans entraîner le développement d'aucune force nouvelle, sans produire aucune variation des facteurs de l'équilibre, on n'a plus affaire à un équilibre stable, mais à un équilibre *indifférent*, dans lequel une altération infiniment petite de l'un des facteurs suffit pour entraîner une déformation totale, mais encore réversible du système. C'est le cas des tensions fixes de dissociation sur lequel je reviendrai plus loin.

Enfin, si la déformation du système amenait une variation des facteurs de même signe que celle qui a été produite au début, l'équilibre serait *instable*. Les déformations seraient totales, comme dans le cas précédent, mais non réversibles. C'est la situation d'un ellipsoïde allongé placé debout sur son grand axe. Dans cette position, il est en équilibre, mais il ne peut subir aucun déplacement réversible. Ce serait le cas, en chimie, d'une dissolution saline renfermant moins d'eau que n'en fixe-

rait en cristallisant le sel dissous; par exemple, du sulfate de soude, s'il était soluble dans une quantité d'eau inférieure à dix molécules. On ne connaît pas jusqu'ici en chimie d'une façon certaine d'exemples de cette nature. Je crois cependant, d'après quelques observations personnelles, que l'azotate tribasique de chaux peut présenter au contact de l'eau un semblable état d'équilibre instable :

$$AzO^5, CaO \text{ (dissous)} + 2CaO, HO = AzO^5, 3CaO, Aq.$$

La quantité d'eau solidifiée Aq serait supérieure à celle de l'eau de la dissolution d'azotate de chaux dans le système en équilibre.

CHAPITRE IV.

LOI DE L'ÉQUIVALENCE.

Dans un système mécanique en équilibre, il est possible de remplacer certaines parties par d'autres analogues sans que l'équilibre soit altéré; on pourra remplacer un ressort par un autre ressort ou par un poids. Ces divers éléments du système sont dits *équivalents;* l'expérience montre que deux éléments équivalents dans un système donné en équilibre le seront encore dans tout autre système, c'est-à-dire qu'ils pourront être substitués l'un à l'autre sans altérer l'équilibre. L'expérience montre de plus que, s'ils peuvent être opposés l'un à l'autre, comme deux ressorts, un ressort et un poids ou deux poids par l'intermédiaire d'un fil passant sur une poulie, ils se feront mutuellement équilibre. C'est de ces lois expérimentales que découle la notion de force. Après avoir reconnu que certains éléments très différents par l'ensemble de leurs propriétés se comportent de la même façon au point de vue de l'équilibre, on a été conduit à imaginer

en eux l'existence de certaines entités fictives que l'on a désignées sous le nom de force. Et l'on énonce alors la loi d'équivalence en disant :

Deux forces égales à une troisième sont égales entre elles, et réciproquement.

C'est là une loi expérimentale et non pas seulement une définition ni une proposition évidente d'elle-même, comme on peut être tenté de le croire. Quand on dit que deux grandeurs superposables, deux longueurs, par exemple, égales entre elles, sont égales à une troisième, cette proposition résulte d'expériences journalières tellement familières, qu'elles ont pour nous le caractère de l'évidence; l'extension de cet énoncé aux forces est bien moins évidente, elle ne prend ce caractère que sous l'influence de l'éducation scientifique. Enfin, cette même loi peut être étendue aux phénomènes chimiques, et elle a si peu le caractère de l'évidence qu'elle a jusqu'ici été méconnue.

Cette loi peut être énoncée ainsi :

Deux éléments équivalents dans un système chimique, c'est-à-dire qui peuvent se substituer l'un à l'autre sans altérer l'état d'équilibre de ce système, seront encore équivalents dans tout autre système chimique, et de plus se feront mutuellement équilibre s'ils sont opposés l'un à l'autre, et réciproquement.

L'exemple le plus simple est fourni par la vaporisation de l'eau; à la température de congélation, les tensions de vapeur de l'eau et de la glace sont égales. C'est-à-dire que dans le système en équilibre eau $\rightleftarrows$ vapeur saturée on peut remplacer l'élement eau par l'élément glace sans qu'il y ait altération de l'équilibre, c'est-à-dire sans qu'il y ait de vapeur formée ni condensée. A cette même température, l'eau et la glace se font mutuellement équilibre. L'expérience directe ne présente pas dans ce cas une précision suffisante pour établir avec certitude l'exis-

tence de ce *point triple*, mais son existence, comme l'a montré Thomson, est une conséquence nécessaire des deux principes de la thermodynamique.

Si nous mettons le second principe sous la forme :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

et si nous l'appliquons au cycle fermé isotherme :

glace - vapeur - eau - glace,

qui est réversible, il vient, en remarquant que T est constant :

$$\int dQ = 0;$$

mais la chaleur dégagée est la somme de deux termes, la variation de l'énergie interne et le travail extérieur. Pour le premier, la somme est nulle par définition, puisque le cycle est fermé. Il faut donc aussi que la somme des travaux extérieurs soit nulle, ce qui entraîne immédiatement l'égalité des tensions de vapeur, si l'on néglige dans le calcul quelques infiniment petits, tels que la différence du volume de l'eau et de la glace, les inégalités de la loi de Mariotte; l'équation de la somme des travaux se réduit alors :

$$\log \frac{p\,(\text{eau})}{p\,(\text{glace})} = 0,$$

d'où :

$$p\,(\text{eau}) = p\,(\text{glace}).$$

Le même raisonnement s'applique à tout système dont un des éléments est gazeux; la seule condition, pour obtenir un cycle isotherme réversible, est d'opérer à la température d'équilibre des deux éléments non gazeux. On verra ainsi que les corps dimorphes, les hydrates salins ont la même tension de vapeur, la même tension de dissociation à leur point de transformation.

J'ai vérifié le fait expérimentalement pour l'hydrate de chlore, à la température de congélation de la dissolution aqueuse de chlore. J'ai reconnu que c'était vers ce point que venaient converger les deux courbes de dissociation de l'hydrate de chlore correspondant l'une à la formation de l'eau solide, l'autre à la formation d'eau liquide.

Cette loi peut être vérifiée très exactement dans les cas des phénomènes de dissolution : on sait qu'à leur point de transformation, les différents hydrates salins du sulfate de soude, du phosphate de soude, ont le même coefficient de solubilité; de même, pour les variétés dimorphes de l'azotate d'ammoniaque. Pour des températures différentes, chacune de ces variétés présente un coefficient de solubilité spécial, c'est là l'origine des phénomènes de sursaturation sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Il résulte encore de cette loi que toute circonstance susceptible de faire varier la tension de vapeur d'une dissolution saturée d'un sel peut amener un déplacement du point de transformation des hydrates de ce sel. L'addition d'un sel étranger à la dissolution suffit pour amener ce résultat. En présence d'un excès de chlorure de sodium ou d'azotate de soude, les points de transformation des hydrates du sulfate, borate, phosphate et carbonate de soude, éprouvent les variations suivantes :

	EAU PURE	Na Cl en excès	Na O, Az O^5 en excès
Sulfate de soude	33	16	12
Phosphate de soude	44	27	20
Carbonate de soude	40	22,5	14
Borax	60	37	45

La non influence des actions chimiques de présence

sur l'état d'équilibre que j'ai signalé plus haut peut encore se rattacher à cette loi d'équivalence. Prenons par exemple la préparation du chlore par le procédé Deacon.

La réaction finale à obtenir est :

$$HCl + O = HO + Cl,$$

qui donne lieu à un certain état d'équilibre. L'addition au mélange gazeux d'un composé solide de cuivre hâte beaucoup les réactions sans changer la limite. La transformation finale obtenue résulte alors d'un cycle de deux réactions successives dans lesquelles le composé cuivreux est constamment régénéré et ramené à un même état :

$$\overset{(1)}{Cu^2Cl + HCl + O} = \overset{(2)}{2CuCl + HO} = \overset{(3)}{Cu^2Cl + Cl + HO}.$$

Nous avons les trois systèmes constamment en présence, il faut que chacun d'eux soit isolément en équilibre avec les deux autres. Si nous considérons l'équilibre direct de (1) et (3) le sel de cuivre n'intervient pas, c'est la réaction directe. Il tend à s'établir une certaine relation entre les proportions des deux états opposés $HCl + O$ et $Cl + HO$. Prenons maintenant l'état (2) dans des proportions convenables pour qu'il soit en équilibre avec l'état (1); je dis alors qu'il sera aussi en équilibre avec l'état (3). On peut en effet remplacer dans le système $(1) = (2)$ $HCl + O$ par le système équivalent $Cl + HO$, sans altérer l'état d'équilibre, d'après la loi d'équivalence. Mais cette substitution équivaut à remplacer (1) par (3). Par conséquent, on arrive comme état d'équilibre au même résultat final, que l'on passe d'un état du système à l'état opposé par la réaction directe, ou par un cycle quelconque de réactions toutes réversibles, comme celles qui sont occasionnées par les actions chimiques de présence.

On trouve une autre vérification de cette loi dans l'équilibre des dissolutions salines; on sait que si, par la

réaction de plusieurs sels solubles, il vient à se former un précipité, par suite de la moindre solubilité de l'un des nouveaux sels formés, on peut enlever ce précipité sans modifier l'état d'équilibre dans la liqueur. C'est qu'un sel solide et sa dissolution saturée sont équivalents; ils peuvent se remplacer l'un l'autre dans un système en équilibre. C'est pour cela que dans la théorie des équilibres de cette nature, dans la théorie des lois de Berthollet par exemple, on arrive au même résultat en ne tenant compte que des corps dissous et négligeant les précipités, comme le faisait Dumas, ou en tenant compte, au contraire, de l'action directe des corps dissous sur les précipités en négligeant la solubilité de ces derniers, comme le fait M. Berthelot.

Le rôle des agents minéralisateurs dans les expériences de géologie synthétique doit, en général, être interprété de la même façon; leur présence ne modifie en rien l'état d'équilibre stable que tendent à atteindre spontanément les corps mis en présence. Ils n'ont d'autre rôle que de permettre à des corps non combinés ou simplement amorphes, mais pour lesquels l'état de combinaison cristallisé est le plus stable, d'atteindre cet état, ce qu'ils ne pourraient faire par eux-mêmes en l'absence d'un dissolvant ou d'un volatilisant qui puisse leur communiquer la mobilité indispensable pour toute cristallisation. H. Sainte-Claire Deville avait proposé une interprétation un peu différente de ces phénomènes de minéralisation; il admettait que les variations de température d'un point à un autre entaînaient des modifications dans l'état de dissociation, suffisantes pour amener d'une part la volatilisation des matières amorphes et un peu plus loin la précipitation des mêmes produits à l'état cristallisé. Cette explication est indiscutable pour les expériences de cristallisation de l'oxyde de fer, de l'oxyde de zinc, réalisées par H. Sainte-Claire Deville, précisé-

ment à l'aide des variations de température établies systématiquement entre deux points d'un même appareil. Mais il existe un grand nombre de reproductions synthétiques dans lesquelles il est impossible d'invoquer l'influence des variations de température; les considérations développées plus haut à l'occasion des actions de présence s'appliquent au contraire immédiatement. Prenons un exemple pour préciser, supposons qu'il s'agisse d'effectuer la reproduction synthétique du feldspath sous la pression ordinaire. En fondant les éléments de ce corps, silice, alumine et potasse, nous aurons un verre qui par refroidissement devra, à une température convenable, passer à l'état cristallin, ou du moins devrait le faire si la solidité du verre, l'absence de mobilité de ses particules ne s'opposait à toute cristallisation. Il suffira, pour obtenir la cristallisation dans les conditions convenables de température, de placer ce verre au contact d'un quelconque de ses dissolvants qui puisse assurer à ses éléments la mobilité nécessaire pour leur groupement cristallin. A une même température le résultat obtenu sera toujours le même, quelle que soit la nature de l'agent minéralisateur employé, il n'y aura de différence que dans la rapidité avec laquelle l'équilibre sera atteint. Celle-ci croîtra avec le degré de solubilité, de volatilité des éléments du feldspath dans le réactif employé. Les avantages de l'emploi du fluor ou des alcalis s'expliquent d'eux-mêmes par la fusibilité, la volatilité des composés qu'ils donnent avec la silice. L'absence d'influence des agents minéralisateurs sur l'état définitif d'équilibre a été depuis longtemps signalée par M. Hautefeuille à l'occasion de ses expériences sur la cristallation de la silice(*). Au-dessous d'une certaine température, on obtient toujours du quartz, et au-dessus de la tridymite.

(*) Hautefeuille, *Revue scientifique*, avril 1885, p. 523.

On peut entrer plus avant dans le rôle des agents minéralisateurs, analyser de plus près le mécanisme par lequel ils provoquent la cristallisation. Je le ferai à propos de la sursaturation dans l'étude des phénomènes de dissolution.

J'ai montré l'analogie de cette loi d'équivalence dans les équilibres chimiques avec la loi correspondante relative aux forces mécaniques. Mais il faudrait se garder de pousser plus loin la généralisation et d'admettre que, par la juxtaposition de deux éléments équivalents, dans un système en équilibre, on double l'action de chacun d'eux. Cela n'est vrai que lorsqu'on a affaire à des facteurs de l'équilibre croissant proportionnellement aux masses des corps, ce qui a généralement lieu dans l'équilibre mécanique. Ainsi, en juxtaposant deux corps de même poids, on a un poids, une force double, de même pour deux ressorts identiques. Un système en équilibre où l'on doublerait ainsi l'un des éléments devra nécessairement se déformer. Mais il n'en est pas ainsi dans tous les équilibres, dans l'équilibre de température par exemple. Si l'on juxtapose deux corps de même masse à la même température, on n'obtient pas une température double, et comme c'est la température qui est dans ce cas le facteur de l'équilibre, on voit que l'on peut juxtaposer deux éléments équivalents sans modifier l'état d'équilibre.

C'est ce qui se passe dans le cas des équilibres chimiques. La juxtaposition de deux éléments équivalents n'altère pas l'état d'équilibre si cette juxtaposition peut se faire sans altérer aucun des facteurs de l'équilibre. Cela est évident si les deux éléments sont identiques; on ne fait pas changer la concentration d'une dissolution saturée en doublant la quantité de sel au contact; cela résulte immédiatement de ce que la condensation seule

des corps en présence intervient comme facteur de l'équilibre. Cela est encore vrai pour des éléments équivalents, mais de nature différente; ainsi à zéro la tension de vapeur de l'eau ou de la glace seule, et d'un mélange des deux est la même; de même pour le coefficient de solubilité d'un mélange de deux hydrates d'un même sel à leur point de transformation; le fait est établi par l'expérience, d'une façon très nette, dans tous les cas analogues, où l'on se trouve en présence de systèmes hétérogènes dans lesquels les éléments équivalents que l'on ajoute ensemble ne peuvent que se juxtaposer sans se mêler. La même loi semble être encore vraie quand les éléments en question sont miscibles. Voyons quelles en sont les conséquences : Prenons par exemple la vaporisation du chlorhydrate d'ammoniaque; elle peut se faire de trois façons différentes :

(1) AzH^4Cl (solide) $= AzH^4Cl$ (vap.);
(2) AzH^4Cl (solide) $= AzH^3 + HCl$;
(3) AzH^4Cl (solide) $= AzH^4Cl$ (vap.) et $(AzH^3 + HCl)$.

La première est la vaporisation simple; la seconde, la décomposition totale; la troisième, intermédiaire entre les deux précédentes, est la dissociation. C'est elle qui semble se produire normalement, qui correspond à la stabilité maxima maximorum. Les deux autres équilibres n'en sont pas moins théoriquement possibles. A une même température les tensions de AzH^4Cl (vap.) et de AzH^4Cl (décomposé) seront équivalentes; elles pourront par suite se faire mutuellement équilibre et subsister en présence l'une de l'autre. L'addition d'un de ces éléments au système en équilibre, sel solide, sel gazeux, n'altèrera pas l'équilibre. Il en résulte que la tension de vapeur normale de AzH^4Cl est la somme des tensions du sel se vaporisant à la même température avec une décomposition nulle d'une part et totale de l'autre. Il en serait de même pour la vaporisation du soufre, de l'iode, qui peut

donner un mélange de S^4 et S^{12} de I et I^2. Mais cette loi d'équivalence étendue au cas de mélanges ne peut être établie par l'expérience directe; il faut se contenter de montrer qu'elle n'est en désaccord avec aucun des faits connus.

La loi d'équivalence dans les phénomènes d'équilibres, qui a été énoncée ici, ne doit pas être confondue avec la loi des équivalents en poids dans les combinaisons. Il n'y a aucune relation entre ces deux lois, qui n'ont de commun que le nom. Cette confusion avait été commise par Berthollet. Il supposait dans les poids équivalents d'acide saturant un même poids d'une base, l'existence d'une même force d'acidité et admettait de plus que, la grandeur de cette force réglant le partage d'une même base entre deux acides, la répartition de la base se faisait proportionnellement au nombre de poids équivalents de chacun des deux acides. On sait que cette hypothèse est de tout point inexacte; un équivalent d'acide fort comme l'acide sulfurique, s'empare à peu près exactement d'un équivalent de base en présence d'un excès quelconque d'acide faible, comme l'acide carbonique. Cette erreur provient de ce que Berthollet (*) attribuait à la notion de force une réalité objective, au lieu d'en faire une simple conception de notre esprit permettant de résumer par un seul mot un certain ensemble de faits analogues. Une fois l'existence réelle de la force admise, il était assez naturel de chercher son influence dans des phénomènes autres que ceux qui étaient censés avoir mis en évidence son existence. Si au contraire on ne considère la force que comme une abstraction de notre esprit, il est bien évident que, autant les corps peuvent être le siège de phénomènes différents, autant il faut imaginer de forces

(*) Berthollet, *Statique chimique*, t. I, p. 124.

différentes dont ils sont le siège. Et c'est seulement autant que certains phénomènes peuvent être directement rattachés l'un à l'autre, comme le magnétisme et l'électricité, qu'il faut chercher à établir des corrélations entre les forces qui les représentent. Il n'existe aucune relation entre les lois expérimentales des proportions définies, et celles de l'équilibre chimique, il ne doit pas y en avoir davantage entre les forces que l'on peut imaginer pour les représenter.

CHAPITRE V.

LOIS NUMÉRIQUES DE L'ÉQUILIBRE.

Existence de lois numériques. — Nous avons vu que dans tout système en équilibre il est impossible de faire varier isolément un des facteurs sans détruire l'état d'équilibre. Lors donc que la grandeur de tous les facteurs moins un, est déterminée, celle du dernier l'est aussi s'il y a équilibre. C'est-à-dire que pour chaque système chimique il existe une certaine fonction des facteurs qui doit rester constamment nulle pour qu'il y ait équilibre :

$$F(T, E, p, p'\ldots) = 0.$$

Cette équation représente la loi complète d'équilibre du système considéré ; c'est la détermination de cette fonction qui doit être le but de toute étude sur les équilibres chimiques. On peut voir facilement que dans le cas des systèmes gazeux homogènes elle permet de calculer les proportions des divers corps en présence et par suite le coefficient d'équilibre, de dissociation ; celui-ci dépend, en effet, des grandeurs p, $p'\ldots$, par des relations très simples qu'il n'est pas besoin de rappeler ici.

Nous sommes loin actuellement de pouvoir arriver

dans tous les cas à la connaissance complète de cette fonction. Mais il est possible d'énoncer certaines conditions générales auxquelles elle doit satisfaire; cela restreint d'autant l'indétermination et limite le champ dans lequel de nouvelles recherches sont nécessaires.

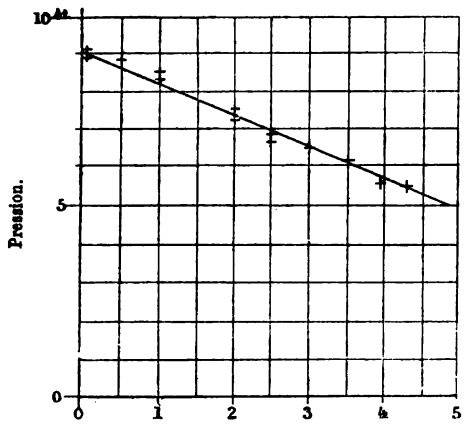
Continuité de la fonction d'équilibre. — En premier lieu, la fonction d'équilibre est une fonction continue : cela semble au premier abord assez vraisemblable pour ne pas mériter un énoncé spécial. Si j'insiste sur ce point, c'est que Bunsen (*) dans une série de recherches sur la combustion des mélanges gazeux avait formulé des conclusions contraires. Il pensait avoir constaté que si dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène on fait varier progressivement la proportion des deux gaz, la pression d'explosion varie par sauts brusques, et par suite aussi le coefficient de dissociation dont dépend la pression observée. M. Vicaire (**) fit remarquer, immédiatement après la publication de ce mémoire, que les expériences faites pour chaque mélange étant généralement uniques, il n'y avait pas moyen d'apprécier l'importance des erreurs d'expériences. Il était bien possible que les courbes en forme de marches d'escalier obtenues par Bunsen résultassent simplement du défaut de précision de sa méthode d'expérimentation. Ces prévisions ont été pleinement vérifiées par les recherches que M. Mallard et moi (***) avons faites sur le même sujet. Une série très nombreuse d'expériences faites par une méthode beaucoup plus précise nous a donné des courbes absolument continues, comme le montrent les nombres ci-après :

(*) Bunsen, *Ann. de phys. et de chimie*, 1868, t. XIV, p. 443.
(**) Vicaire, *Ann. de phys. et de chimie*, 4e série, t. XIX, p. 118.
(***) Mallard et Le Chatelier, *Ann. des mines*, 1882.

Combustion de H + O.

VOLUME DE GAZ permanent ajouté à 1 volume de H + O	PRESSION d'explosion	VOLUME DE GAZ permanent ajouté à 1 volume de H + O	PRESSION d'explosion
0,03	8,9	2,34	6,83
0,04	9,04	2,44	6,67
0,01	8,85		
0,51	8,86	3,06	6,20
0,53	8,81	3,10	6,36
1,04	8,30	3,42	6,13
1,02	8,40		
1,02	8,49	3,59	6,00
2,02	7,39		
2,04	7,40	3,97	5,45
2,04	7,30		
2,04	7,34	4,24	5,37

Combustion de H + O.



Volume de gaz inerte pour 1 vol. de H + O.

Application de la thermodynamique. — Arrivé à ce point, il est impossible, en s'aidant seulement de l'expérimentation directe, de déterminer la forme précise de l'équation générale d'équilibre. Nous ne possédons sur ce sujet que des expériences trop peu nombreuses et trop peu précises. Mais on peut faire dans cette voie un pas important en s'aidant des deux prin-

cipes de la thermodynamique dont l'exactitude est aujourd'hui au-dessus de toute contestation.

Il a été malheureusement fait dans les sciences physiques un tel abus des applications de la thermodynamique, que celle-ci jouit aujourd'hui d'un certain discrédit parmi les expérimentateurs. Ce n'est donc qu'avec la plus grande réserve que je me permettrai d'en faire usage ici. L'inconvénient que présente l'emploi des principes de la thermodynamique provient de leur généralité même ; s'appliquant aux phénomènes les plus variés, ils ne peuvent conduire à aucune conclusion précise dans un cas particulier déterminé sans l'intervention de certaines lois expérimentales particulières au phénomène envisagé. A défaut de la connaissance de ces lois, on fait intervenir des hypothèses tout à fait arbitraires, qui enlèvent au résultat trouvé toute certitude et même toute probabilité. D'autre part, les phénomènes naturels sont généralement tellement complexes qu'il est impossible d'introduire dans les calculs toutes les données du problème; on en supprime arbitrairement un certain nombre et souvent des plus importantes. Si bien qu'en thermodynamique, lorsqu'on parle d'eau, de gaz, de machine à vapeur, il s'agit, le plus souvent, de corps fictifs qui n'ont aucun rapport avec la réalité des faits. Il semble que des formules établies dans de semblables conditions ne devraient jamais s'accorder avec les résultats de l'expérience, pourtant cet accord s'établit toujours et avec une facilité égale pour les théories les plus contradictoires. C'est que ces formules, de par leur origine même, renferment des paramètres indéterminés et des coefficients de correction arbitraires en nombre suffisant pour permettre de réaliser un accord qui, bien entendu, est purement fictif. De semblables théories ne peuvent donc présenter d'intérêt que comme exercice de calcul; elles n'ont jamais, en effet, conduit à la prévision d'aucun fait nouveau. Elles

ne font que prévoir après coup les résultats obtenus directement par l'expérience.

J'adopterai ici la marche suivante : je montrerai en premier lieu quelles sont les conséquences rigoureuses, mais nécessairement assez limitées, qui peuvent se déduire des deux principes sans l'intervention d'aucune loi expérimentale ni d'aucune hypothèse. En second lieu, je montrerai comment ces premiers résultats peuvent être complétés en s'aidant de certaines lois expérimentales plus ou moins approchées, mais en m'abstenant soigneusement de faire aucune hypothèse. Les résultats seront évidemment seulement approchés comme les lois expérimentales qui leur servent de base, mais ils ne seront certainement pas complètement inexacts comme ils pourraient l'être s'ils reposaient sur des hypothèses quelconques.

Historique. — Les seules applications rigoureuses faites jusqu'ici de la thermodynamique à la chimie sont :

1° La formule des tensions de vapeur établie par Clapeyron, complétée par Clausius, étendue par Thomson aux phénomènes de fusion, par MM. Peslin (*) et Moutier (**) au phénomène de dissociation simple (carbonate de chaux, hydrure de palladium), et par M. Mallard et moi (***) aux transformations dimorphiques (iodure d'argent) :

$$\frac{L}{T}\,dT + A(V - V')\,dP = 0. \tag{1}$$

2° La formule des piles donnée par Helmholtz :

$$\frac{L}{T}\,dT + A'I\,dE = 0, \tag{2}$$

L étant la chaleur latente de réaction à température et pression ou force électromotrice constantes;

(*) Peslin, *Ann. de phys. et de chimie*, 1871, t. XXIV, p. 208.
(**) Moutier, *C. r.*, 1871, t. LXXII, p. 759.
(***) Mallard et Le Chatelier, *C. r.*, 1884, t. XCIX, p. 157.

P, E, T, les pression, force électromotrice et température;
V — V' le changement de volume } corrélatifs du dégagement
I le dégagement d'électricité } de chaleur L.

On peut donner à ces équations des formes un peu différentes, qui sont préférables pour certaines applications.

Divisant et multipliant le dernier terme par P ou E, on a :

$$L\frac{dT}{T} + AP(V-V')\frac{dP}{P} = 0, \tag{3}$$

$$L\frac{dT}{T} + A'EI\frac{dE}{E} = 0. \tag{4}$$

Les coefficients de la variation relative des trois facteurs de l'équilibre sont donc les quantités d'énergie gagnées simultanément par le système sous forme de chaleur, travail et électricité pour une même transformation effectuée à température, pression et force électromotrice constantes.

Ces formules deviennent, en mettant en évidence la chaleur de réaction L' à variation de volume ou de quantité d'électricité nulle :

$$L'\frac{dT}{T} + AP(V-V')d\log\frac{P}{T} = 0, \tag{5}$$

$$L'\frac{dT}{T} + A'EI d\log\frac{E}{T} = 0. \tag{6}$$

La première de ces formules n'a été établie qu'en supposant expressément qu'à température constante, la transformation chimique du système peut s'effectuer d'une façon réversible en laissant la pression constante (*). Cette con-

(*) Les prétendues démonstrations *à priori* qui ont été données de la formule (1) reposent sur une pétition de principe consistant à admettre comme évident un postulatum équivalent à la loi expérimentale des tensions fixes de vaporisation et de dissociation. On admet, par exemple, comme évident que l'état d'équilibre ne dépend que de la condensation des corps en présence. L'évidence de ce postulatum résulte seulement de ce que

dition exige que chacun des corps ou systèmes de corps en présence conserve une constitution invariable, que sa masse seule varie par le fait de la transformation chimique, condition qui ne se trouve pas réalisée dans les mélanges gazeux ou liquides. Je vais montrer que l'application de cette formule au cas général peut être faite en toute rigueur dans certaines conditions déterminées.

Condition d'équilibre à déformation nulle. — Les deux principes de la thermodynamique donnent pour toutes les transformations chimiques ou physiques réversibles une formule générale bien connue dont la forme varie avec le choix des variables indépendantes. Cherchant ici à établir des relations entre P et T, je prendrai ces deux grandeurs comme variables indépendantes. La formule en question peut alors s'écrire :

$$\frac{dQ}{dP} = AT\frac{dV}{dT}.$$

J'en rappellerai brièvement la démonstration connue. Le deuxième principe exige que $\frac{dQ}{T}$ soit une différentielle exacte, d'où

$$\frac{dQ}{dP}\frac{1}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{d^2Q}{dPdT} - \frac{d^2Q}{dTdP}\right).$$

Remarquant que l'on a l'égalité :

$$dQ = dU + APdV,$$

et que dU est une différentielle exacte, on trouve, tout calcul fait, que la parenthèse du second membre se réduit à $A\frac{dV}{dT}$, ce qui donne bien l'égalité :

$$\frac{dQ}{dP} = AT\frac{dV}{dT}.$$

---

la loi des tensions fixes de vapeur nous est devenue familière dès les débuts de notre éducation scientifique et que son caractère purement expérimental s'est peu à peu effacé de notre esprit.

Cette équation sous cette forme ne présente aucun intérêt pour les applications, il n'y figure aucune quantité susceptible de détermination expérimentale directe. Il s'agit de la transformer de façon à en rendre l'usage possible. Pour cela, on peut se laisser guider par les considérations suivantes. La loi de l'opposition de l'action à la réaction nous a appris que la chaleur latente de réaction et le travail externe correspondant présentaient des relations certaines avec les variations des facteurs de l'équilibre; cherchons donc à mettre ces grandeurs en évidence dans la formule ci-dessus. Pour cela je remarque que $\frac{dQ}{dP}$ est la chaleur latente de réaction, augmentée de la chaleur latente de dilatation de la masse gazeuse. On ne peut pas calculer la valeur de cette dernière, comme on le fait dans la vaporisation de l'eau, la dissociation du carbonate de chaux, en s'aidant de la loi des tensions fixes de dissociation. Il faudrait, pour que cela soit possible, connaître dans tous les cas la loi de dissociation isotherme. ou introduire une hypothèse équivalente. Mais on peut, par un artifice très simple, éliminer de la formule cette chaleur latente de détente, sans s'appuyer sur aucune hypothèse ou loi expérimentale. Pour cela je considère une masse gazeuse identique à la précédente, mais que je suppose n'être le siège d'aucune réaction chimique, et je la maintiens en équilibre constant de pression et de température avec la précédente. Ses transformations physiques sont encore régies par la relation générale :

$$\frac{dQ'}{dP} = AT\frac{dV'}{dT},$$

dans laquelle $\frac{dQ'}{dP}$ est précisément la chaleur latente de dilatation, qui est la même pour les deux masses gazeuses. Pour l'éliminer, il suffira de retrancher membre à

membre les deux équations, ce qui donnera, en multipliant les deux termes par $\frac{dT}{T}$:

$$\left(\frac{dQ'}{dP} - \frac{dQ'}{dP}\right)\frac{dT}{T} = A\left(\frac{dV}{dT} - \frac{dV'}{dT}\right)dT,$$

équation dont le premier terme est la chaleur latente de réaction L à pression et température constantes.

Il faut maintenant arriver à mettre en évidence dans le second membre le travail mécanique dégagé dans une transformation isotherme et correspondant au dégagement de chaleur latente du premier membre. Pour cela je remarque que, P et T étant les deux variables indépendantes, on a la relation :

$$\left(\frac{dV}{dT} - \frac{dV'}{dT}\right)dT = dV - dV' - \left(\frac{dV}{dP} - \frac{dV'}{dP}\right)dP;$$

substituant dans le second membre, il vient :

$$\left(\frac{dQ}{dP} - \frac{dQ'}{dP'}\right)\frac{dT}{T} = -A\left(\frac{dV'}{dP} - \frac{dV'}{dP'}\right)dP + A(dV - dV').$$

La parenthèse $\left(\frac{dV}{dP} - \frac{dV'}{dP'}\right)$ est précisément le changement de volume résultant de la réaction chimique, il est indépendant de la dilatation de la masse gazeuse. Le résultat cherché serait complètement obtenu si le terme $A(dV - dV')$ n'existait pas. Il n'y a qu'un moyen de le faire disparaître, c'est de supposer $dV = dV'$. C'est-à-dire d'admettre que les variations simultanées de P et de T correspondent à une déformation chimique nulle, ou plus exactement qu'elles correspondent chacune à des transformations chimiques égales et de signe contraire, de telle sorte que la résultante soit nulle.

Si nous désignons par $V - V'$ le changement de volume résultant de la transformation à pression et température constantes qui a dégagé la quantité de chaleur L, l'équa-

tion devient :

$$L\frac{dT}{T} + A(V - V')dP = 0,$$

qui est identique à l'équation des tensions de vapeur rappelée plus haut. Seulement, au lieu de donner la condition générale à laquelle doivent satisfaire les variations simultanées de pression et de température pour qu'un système actuellement en équilibre conserve le même état, elle ne donne cette condition que dans l'hypothèse d'une déformation nulle. Elle comprend, bien entendu, comme cas particulier, la loi de tension de vapeur de liquides placés soit dans le vide, soit dans un gaz inerte, mais toujours avec la restriction énoncée ci-dessus que le système conserve une composition invariable.

Applications de la formule. — Cette formule est déjà susceptible d'applications fort importantes. J'en donnerai comme exemples deux applications, l'une à un système gazeux, l'autre à un système liquide.

Soit d'abord la dissociation de l'acide carbonique. Les expériences de H. Sainte-Claire Deville semblent indiquer que sous la pression atmosphérique, vers la température de 3.000°, son coefficient de dissociation est voisin de 0,40. Si nous faisons baisser la température, nous pouvons calculer quelle devra être la variation correspondante de pression qui maintiendra fixe le coefficient de dissociation.

Soit l'équation de la réaction :

$$2C^2O^4 = 2C^2O^2 + O^4.$$

L, la chaleur latente de dissociation à 3.000°, est de 43 calories. Et le changement de volume résultant de l'augmentation égale à l'unité du nombre des molécules sera : $3.000\,\frac{0^{m^3},0223 \times 3.000}{273}$.

L'équation ci-dessus deviendra :

$$\frac{43}{3.000}\,dT - \frac{1}{424}\cdot\frac{0,0223\times 3.000}{273}\,dP = 0.$$

P étant la pression exprimée en kilogrammes par m^2; ou si nous voulons l'exprimer en millimètres de mercure

$$\frac{43}{3.000}\,dT - \frac{1}{424}\cdot\frac{0,0223\times 3.000}{273}\cdot\frac{10.333}{760}\cdot dh = 0.$$

Soit

$$dh = 1,8\,dT.$$

c'est-à-dire que la pression doit varier d'environ 2 millimètres de mercure par 1 degré centigrade pour que le coefficient de dissociation reste invariable. Je donne d'ailleurs plus loin (p. 271) le calcul complet de la dissociation de l'acide carbonique.

Prenons maintenant un second exemple, la solubilité d'un sel, de l'azotate de potasse par exemple.

Calculons les variations simultanées de pression et de température qui maintiendront le coefficient de solubilité constant. Il suffira de remplacer L dans la formule par la chaleur de dissolution, qui est voisine de 10 calories pour un équivalent, et $v - v'$ par le changement de volume résultant de la dissolution de la même quantité de sel. Un rapprochement très simple permet, sans calcul, de se faire une idée de l'ordre de grandeur des variations simultanées des pressions et températures. Cette chaleur de dissolution de 10 calories est égale à la chaleur de volatilisation d'une molécule d'eau; le changement de volume correspondant est 2.000 fois moindre que celui résultant de la volatilisation de l'eau. Il faudra donc, pour des variations égales de température, des variations de pression 2.000 fois plus fortes.

Ce qui conduit aux résultats suivants pour les variations de pression compensant une élévation de 1 degré à partir de 100 degrés; la comparaison, bien entendu, doit

être faite à une température où la pression d'équilibre est la même pour les deux systèmes :

	Valeur de dP en atmosphères.	
	Vaporisation de H^2O^2.	Dissolution de KO, AzO^5.
$dT = 1°$.	$0^{atm},04$	80^{atm}

Ici, la dissolution étant accompagnée d'une contraction, il faut une augmentation de pression pour compenser une augmentation de température. Mais il existe un sel, le chlorhydrate d'ammoniaque, pour lequel la dissolution est accompagnée d'une dilatation. Il faut, dans ce cas, une diminution de pression pour compenser une élévation de température.

On peut tirer de là quelques conséquences intéressantes. Soit une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de potassium sous une pression de 1.000 atmosphères par exemple, une compression fera précipiter du chlorhydrate d'ammoniaque, une détente ultérieure provoquera d'abord la redissolution des cristaux de chlorhydrate qui se rongeront peu à peu et ensuite la précipitation du chlorure de potassium.

Ces considérations sont susceptibles d'applications directes aux phénomènes géologiques, car un grand nombre de roches de l'écorce terrestre ont dû cristalliser dans la profondeur de la terre sous des pressions énormes. L'ordre de consolidation pendant le refroidissement du magma fondu a pu ne pas être ce qu'il aurait été sous les pressions atmosphériques. Le quartz, par exemple, qui par sa fusion vitreuse éprouve une augmentation de volume considérable, doit vraisemblablement, comme le chlorhydrate d'ammoniaque, amener une augmentation de volume par le fait de sa dissolution dans des matières fondues. Sa cristallisation est donc

favorisée par la pression, et des cristaux formés dans les profondeurs du sol pourront se ronger, se redissoudre, si la masse pâteuse au milieu de laquelle ils se sont développés vient à émerger à la surface. Ce résultat sera dû à une simple diminution de pression sans qu'il y ait besoin d'invoquer aucune variation de température.

On peut tirer de ces mêmes principes des conséquences plus générales encore. Le mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de potassium que j'ai considéré ci-dessus est un cas très simple; les corps cristallisés qui peuvent se former sont absolument déterminés. Il n'en est pas ainsi dans la formation des roches de l'écorce terrestre. La silice, par exemple, peut cristalliser sous divers états, quartz, tridymite, etc.; les éléments acides et basiques peuvent se grouper de différentes façons. L'état d'équilibre stable auquel on tend à arriver par refroidissement n'est donc pas nécessairement le même sous différentes pressions. Par une diminution de pression il pourra arriver que la tridymite tende à se substituer au quartz, puisque la diminution de pression tend toujours à favoriser la production des composés occupant les plus grands volumes.

Il se pourra, par suite, que certaines roches formées sous pression, le granite par exemple, ne soient pas susceptibles de se former à la pression atmosphérique, que ce soit un autre groupement de ses éléments qui corresponde à l'état d'équilibre stable. S'il en était ainsi, sa reproduction synthétique serait impossible quels que soient les agents minéralisateurs employés.

Comme dernière application de ces principes aux phénomènes géologiques, j'énumérerai quelques hypothèses relativement à la formation du granite. On admet généralement aujourd'hui que cette roche n'a pu se produire par simple refroidissement d'une matière fondue, qu'elle a dû cristalliser à température relativement basse sous

l'influence d'agents minéralisateurs tels que l'eau, les fluorures, etc. C'est, en effet, dans ces conditions seulement que l'on a pu obtenir jusqu'ici la cristallisation du quartz, de l'orthose et du mica. L'orthose, en particulier, ne peut exister au-dessus de 1.200 degrés; il est, à cette température, transformé en un verre ne présentant plus trace de cristallisation. Le point de cristallisation du granite sous la pression atmosphérique serait donc nécessairement inférieur à cette température. Mais à 1.200 degrés le verre obtenu par la fusion des éléments du granite est complètement solide; il n'y a pas à songer à le faire cristalliser directement. Ce raisonnement est irréfutable tant qu'on opère sous la pression atmosphérique; mais en augmentant la pression les conditions doivent nécessairement changer du tout au tout. Les éléments du granite, quartz, feldspath et mica, présentent ce caractère commun de donner par leur fusion des verres beaucoup moins denses que les mêmes corps cristallisés. Il en résulte nécessairement que la température de transformation de ces corps en une matière vitreuse, en un mot leur point de fusion, s'élève avec la pression. Pour une valeur convenable de celle-ci, le feldspath sera certainement stable à 1.700 degrés, par exemple, température à laquelle le granite fondu doit être complètement fluide, et par suite dans des conditions permettant sa cristallisation directe. On pourrait même faire d'une façon rigoureuse le calcul de la pression nécessaire si l'on connaissait les chaleurs latentes de fusion de ces corps et les changements de volume qui accompagnent leur fusion ou vitrification. Ces grandeurs ne sont pas connues, mais leur mesure, quoique difficile, n'est pas impossible. Il est facile de voir provisoirement par simple comparaison que les pressions nécessaires pour élever de 500 degrés le point de cristallisation du granite peuvent ne pas être exagérées et ne doivent sans doute pas dépasser quel-

ques milliers d'atmosphères. La plus grande variation d'un point de transformation de corps non gazeux qui ait été obtenue jusqu'ici a été réalisée par M. Mallard et moi sur l'iodure d'argent. Par une pression de 3.000 atmosphères, nous avons déplacé de 100 degrés le point de passage de l'iodure hexagonal à l'iodure cubique. Si nous supposons que les chaleur latente et changement de volume accompagnant la cristallisation du granite ont les mêmes valeurs, la formule

$$L\frac{dT}{T} + A(V - V')dP = 0$$

ou

$$L\log\frac{T}{T_0} + A(V - V')(P - P_0) = 0,$$

montre qu'en partant de 1.200 degrés l'augmentation de pression de 3.000 atmosphères éléverait le point de cristallisation à 1.750 degrés. Ces calculs, je le répète, ont seulement pour but de montrer la possibilité de l'hypothèse en question sans prétendre en aucune façon l'avoir démontrée.

Cette cristallisation des roches sous pression explique très simplement, comme l'a fait remarquer Sorby (*), la présence de liquide dans les cavités de certains cristaux de quartz. Il n'y a pour ainsi dire pas de vapeur ou de gaz qui, emprisonnés en bulles sous une pression d'un millier d'atmosphères, ne donne lieu, après le refoidissement à la température ordinaire, à une condensation du liquide : l'oxygène, l'azote et les quelques gaz permanents dont le point critique est inférieur à la température ordinaire pourraient seuls faire exception. On sait, en effet, que l'on a pour tous les gaz et vapeurs la relation

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0},$$

(*) Sorby, *Association britannique*, 1858, p. 107.

avec un très grand degré d'exactitude pour les températures suffisamment élevées.

En faisant le calcul pour une pression de 1.000 atmosphères et une température de 1.750 degrés, on trouve

$$\frac{P}{1000} = \frac{273}{2023} = 0{,}135.$$

C'est-à-dire qu'une bulle de vapeur enfermée dans les conditions de pression et de température admises ci-dessus devrait, à la pression ordinaire, posséder une pression de 135 atmosphères si elle avait conservé l'état gazeux. On peut même pousser plus loin ce calcul quand on connaît la nature du liquide inclus et déterminer une relation certaine entre la pression et la température de cristallisation, en prenant comme point de départ le volume de liquide renfermé dans les cavités à la température ordinaire. Les variations de la proportion relative du liquide d'un point à l'autre du même cristal mettent en évidence les variations des conditions extérieures pendant la durée de l'accroissement de ce cristal.

Formule des piles d'Helmholtz. — Cette condition d'équilibre à la déformation nulle est, avec la formule d'Helmholtz pour les piles, la seule application rigoureuse qu'il soit possible de faire de la thermodynamique aux phénomènes chimiques.

Je crois devoir donner ici la démonstration de la formule d'Helmholtz, généralement assez peu connue ; elle se trouve, en effet, dans les mémoires de ce savant, perdue au milieu de dissertations relatives à l'énergie non compensée, qui obscurcissent les raisonnements.

Soit une pile dans laquelle la réaction chimique produisant l'électricité soit réversible, comme cela a lieu dans les accumulateurs.

L'expression $\frac{dQ}{T}$ sera une différentielle exacte. Expri-

mons-le en prenant T, la température, et E, la force électromotrice, comme variables indépendantes :

$$-dQ\cdot\frac{dT}{T^2}+\frac{1}{T}\cdot\frac{d^2Q}{dE\cdot dT}=\frac{1}{T}\frac{d^2Q}{dT\cdot dE}.$$

Si nous appelons dU la variation de l'énergie interne et I la quantité d'électricité produites par la réaction qui a dégagé la quantité de chaleur dQ, nous avons, en négligeant le travail extérieur :

$$dQ=dU+A'EI.$$

Mais, d'après la loi de Faraday, la quantité d'électricité I est indépendante de la pression, température et force électromotrice. Substituant, il vient, après avoir supprimé le facteur commun $\frac{1}{T}$, et en tenant compte de ce que dU est une différentielle exacte :

$$-dQ\cdot\frac{dT}{T}=A'IdE,$$

ou

$$L\frac{dT}{T}+A'IdE=0,$$

en appelant L la chaleur latente de réaction à température et force électromotrice constantes.

Il faut bien faire attention que cette chaleur latente L n'est pas celle que l'on mesure directement dans le calorimètre lorsqu'il ne se produit pas d'électricité. Il faut défalquer de ce nombre, tel qu'on peut le trouver dans les tableaux thermochimiques, une quantité de chaleur équivalente à l'énergie électrique produite.

On peut encore écrire cette équation

$$\frac{L'dT}{T}+A'EIdlog\frac{E}{T}=0,$$

L' étant la chaleur latente de réaction à dégagement d'électricité nul.

On a contesté le droit de faire aux piles l'application des principes de la thermodynamique parce qu'il n'y a pas de piles dans lesquelles les phénomènes chimiques soient totalement et rigoureusement réversibles : il se produit toujours une diffusion non réversible résultant de la variation de concentration de l'électrolyte autour des électrodes. Mais il est facile de démontrer que l'énergie, mise en jeu dans ce phénomène parasite, est infiniment petite vis-à-vis de celle qui résulte du phénomène principal; de même que dans la thermo-électricité on fait voir que le transport de chaleur par conductibilité calorifique est négligeable vis-à-vis du transport électrique. Il en résulte au moins ceci que, si l'application des deux principes fondamentaux est licite, les calculs sont certainement exacts, les quantités négligées étant seulement des infiniment petits.

Dans la pile à gaz on ne peut plus négliger le travail extérieur, comme je l'ai fait ci-dessus. Il est facile de déduire l'équation d'équilibre des deux équations établies ci-dessus ; pour cela, faisons d'abord varier la température et la pression en circuit ouvert de façon à ne pas avoir de dégagement d'électricité, puis la température et la force électromotrice en laissant le volume constant de façon à ne pas avoir de travail mécanique.

Nous aurons les deux équations

$$L' \frac{dT_1}{T} + AP(V - V') d \log\left(\frac{P}{T}\right) = 0,$$

$$L' \frac{dT_2}{T} + A'EI d \log \frac{E}{T} = 0,$$

ou ajoutant membre à membre en remarquant que

$$dT = dT_1 + dT_2,$$

il vient

$$(7) \quad L' \frac{dT}{T} + AP(V - V') d \log \frac{P}{T} + A'EI d \log \frac{E}{T} = 0,$$

que l'on peut mettre encore sous la forme

$$(8) \qquad L\frac{dT}{T} + AP(V - V')\frac{dP}{P} + A'EI\frac{dE}{E} = 0.$$

Analogie avec la formule du travail virtuel. — Cette formule déduite de la thermodynamique seule présente non seulement une très grande analogie, mais même une identité absolue avec celle que donne en mécanique le théorème du travail virtuel appliqué à un système déformable dans des conditions analogues à celles qui sont considérées ici, c'est-à-dire dans le cas où les variations des forces externes sont telles que le système considéré reste en équilibre sans éprouver aucune déformation.

On a en effet :

$$\sum F\,dx + \sum F'\,dx' = 0,$$

en appelant F les forces externes et F' les forces internes, soit dF la variation des forces externes; les forces F' ne dépendant que des distances des points du système matériel ne varieront pas puisque l'on suppose la déformation nulle; on aura donc :

$$\sum (F + dF)\,dx + \sum F'\,dx' = 0,$$

ou en retranchant les deux dernières équations

$$\sum dF \cdot dx = 0,$$

ou

$$\sum F\,dx \cdot \frac{dF}{F} = 0,$$

équation identique à celle de l'équilibre chimique, puisque les coefficients des variations des forces, c'est-à-dire des facteurs de l'équilibre, sont précisément les quantités d'énergie gagnées par le système sous forme de travail pour un même déplacement compatible avec les liaisons du système.

On voit donc que les analogies signalées au début de cette étude entre l'équilibre chimique et l'équilibre mécanique se précisent progressivement. Les rapprochements entre les forces mécaniques et les facteurs de l'équilibre chimique, température, pression et force électromotrice, deviennent de plus en plus intimes. Enfin, le rôle de simples liaisons attribué, dès le début, à la loi des proportions définies résulte d'une façon bien nette de l'analogie entre la formule générale de l'équilibre chimique et le théorème du travail virtuel.

On peut mettre cette formule générale de l'équilibre mécanique et chimique sous une forme mnémonique très simple

$$\alpha \frac{dT}{T} + \beta \frac{dE}{E} + \gamma \frac{dP}{P} = 0, \tag{9}$$

α, β, γ représentant les quantités d'énergie gagnées par le système sous forme de chaleur, électricité et travail, par le fait d'une déformation virtuelle compatible avec les liaisons, c'est-à-dire définie par l'équation chimique de la réaction considérée et effectuée à pression force électromotrice et température constantes.

DEUXIÈME PARTIE.

LOIS APPROCHÉES DE L'ÉQUILIBRE.

Arrivé à ce point dans l'étude des équilibres chimiques, il est important de tracer une démarcation bien nette entre tous les faits énoncés depuis le commencement de cette étude et ceux dont il me reste à parler. Toutes les lois énoncées jusqu'ici :

Limitation du nombre des facteurs de l'équilibre;
Loi d'opposition de l'action à la réaction;
Loi d'équivalence;
Lois numériques de l'équilibre dans le cas de déformation nulle,

présentent un tel caractère de certitude qu'aucun chimiste, quelles que soient ses sympathies ou ses antipathies pour les théories scientifiques, ne doit se refuser à les admettre. Je ne veux pas dire par là que cette certitude soit absolue, cela n'existe pas dans les sciences physiques. On ne peut pas prouver la loi de conservation de l'énergie, personne cependant ne songerait à la révoquer en doute. On lui accorde pratiquement un degré de certitude absolue. C'est qu'en effet elle est confirmée par un nombre de faits extrêmement considérable sans qu'on puisse en citer un seul qui soit en opposition. Il en est de même, quoiqu'à des degrés divers, pour les lois énoncées ici; elles sont établies sur un nombre plus ou moins considérable de faits concordants, sans qu'un seul jusqu'ici se soit trouvé en désaccord avec elles. Si donc une expérience isolée semblait contredire l'une de ces lois, on devrait la répéter et la varier à l'infini avant de formuler une telle conclusion, ainsi que tout chimiste le fait sans hésiter quand il lui semble se trouver en contradiction avec une des lois fondamentales de la chimie, telle que celle des proportions définies. Si une analyse semble indiquer pour le carbonate de chaux, par exemple, une composition variable, on n'hésitera pas à la rejeter comme mauvaise. La même réserve s'impose pour les faits qui sembleront, au premier abord, en désaccord avec ces lois générales de l'équilibre.

Dans la seconde partie de cette étude, il sera parlé des lois relatives aux équilibres chimiques ne présentant plus le même caractère de rigueur. Elles reposent sur des

expériences imparfaites et trop peu nombreuses ; elles ne sauraient donc être considérées que comme approchées. Ces lois peuvent être d'une grande utilité pour instituer de nouvelles expériences, ou pour rapprocher celles qui sont déjà faites de manière à arriver un jour à la connaissance certaine des lois exactes des phénomènes chimiques; elles ne peuvent dans aucun cas servir de critérium, comme les précédentes, pour juger du degré d'exactitude d'une expérience d'après l'accord plus ou moins complet que présentent l'une avec l'autre la théorie et l'expérience.

CHAPITRE VI.

INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE D'ÉQUILIBRE.

L'équation différentielle établie plus haut (9)

$$\alpha \frac{dT}{T} + \gamma \frac{dP}{P} = 0,$$

est nécessairement intégrable, l'expérience montrant qu'il existe une relation entre P et T entièrement définie. Pour effectuer cette intégration, il faut emprunter à l'expérience les valeurs de α et γ et les exprimer en fonction de P et de T.

Les valeurs de α et γ ne peuvent être données par l'expérience que d'une façon approchée, l'équation intégrée ne sera donc elle-même qu'approchée, mais il est possible dans chaque cas, en remontant aux expériences prises comme bases, de se rendre compte du degré d'approximation que comporte la formule.

Considérons, par exemple, une réaction dans laquelle quelques-uns au moins des corps réagissants soient gazeux, ce qui permettra de négliger le volume des corps solides ou liquides.

Soit, par exemple, la dissociation de l'acide carbonique, celle du bisulfhydrate d'ammoniaque :

$$2C^2O^4 = 2C^2O^2 + O^4,$$
$$AzH^4S, HS = AzH^3 + H^2S^2,$$

Appelons d'une façon générale $n, n', \ldots, n_1, n'_1, \ldots$ les nombres des poids moléculaires des corps gazeux entrant en réaction :

$$nC^2O^4 = n_1C^2O^2 + n'_1O^4,$$
$$n\,AzH^4S, HS = n_1AzH^3 + n'_1H^2S^2.$$

Reprenons l'équation d'équilibre précédemment établie, qui peut être mise sous l'une des deux formes (3) ou (4) :

$$L\frac{dT}{T} + AP(V-V')\frac{dP}{P} = 0,$$
$$L'\frac{dT}{T} + AP(V-V')d\log\left(\frac{P}{T}\right) = 0,$$

L, L′ étant les chaleurs latentes à pression ou volume constant, A l'équivalent calorifique du travail $=\frac{1}{424}$.

Lois de Mariotte et de Gay-Lussac. — Pour transformer ces équations nous nous servirons de la loi expérimentale de Mariotte et de Gay-Lussac

$$\frac{PV}{T} = R.$$

En rapportant au poids moléculaire, on a

$$AR = \frac{1}{424}\cdot\frac{10333\cdot 0{,}0223}{273} = \frac{2}{1000}.$$

Enfin nous négligerons le volume des corps solides ou liquides vis-à-vis de celui des gaz.

Les deux équations ci-dessus deviendront, après division par T :

$$L\frac{dT}{T^2} + AR(n+n'\ldots - n_1 - n'_1\ldots)\frac{dP}{P} = 0,$$
$$L'\frac{dT}{T^2} + AR(n+n'\ldots - n_1 - n'_1\ldots)d\log\frac{P}{T} = 0,$$

ou après intégration

$$(10)\quad (n+n'\ldots-n_1-n'_1\ldots)\log P+500\int\frac{L\,dT}{T^2}=\text{constante},$$

$$(11)\quad (n+n'\ldots-n_1-n'_1\ldots)\log\frac{P}{T}+500\int\frac{L'\,dT}{T^2}=\text{constante},$$

qui peuvent encore être mises sous la forme

$$(n+n'\ldots-n'')\log P-500\,\frac{L}{T}+500\int\frac{dL}{dT}\frac{dT}{T}=\text{constante},$$

$$(n+n'\ldots-n'')\log\frac{P}{T}-500\,\frac{L'}{T}+500\int\frac{dL'}{dT}\frac{dT}{T}=\text{constante}.$$

Nous ferons par la suite un usage continuel des formules (10) et (11).

Les variations de L et L′ avec la température dépendent seulement des chaleurs spécifiques des corps en présence qui peuvent être déterminées par l'expérience; L et L′ peuvent donc être considérées comme des fonctions connues de la température, en négligeant, bien entendu, la variation possible des chaleurs spécifiques avec la pression.

La loi de Mariotte est une loi limitée qui ne s'applique qu'aux gaz et vapeurs suffisamment dilatés. On peut avoir une représentation plus exacte des phénomènes en employant une formule telle que

$$\frac{P}{T}\cdot F(V)=R.$$

Mais pour les pressions ne dépassant pas 10 atmosphères, ce qui est le cas général de la plupart des expériences, on peut réduire la fonction F(V) à la forme très simple

$$F(V)=V+a,$$

a étant un covolume constant pour chaque gaz.

L'équation ci-dessus devient alors

$$0{,}002(n+n'-n'')\log\frac{P}{T}+(na+na'-na'')\frac{P}{T}+\int\frac{L'}{T^2}\,dT=K;$$

enfin, si l'on voulait, dans le cas général, tenir compte de la formation des corps solides et liquides dont le volume moléculaire v peut être considéré comme sensiblement indépendant de la pression, il faudrait ajouter des termes analogues à celui du covolume $nv\frac{P}{T}$ qui seraient fondus avec ces derniers. Cela reviendrait donc à modifier la valeur du covolume a.

Il ne faut pas oublier que cette formule, d'après les restrictions faites au cours du calcul, donne seulement la condition pour qu'un système actuellement en équilibre conserve cet état *sans éprouver aucune déformation;* ce n'est donc pas la solution complète du problème; elle n'apprend rien sur l'influence des changements de condensation des corps en présence, sur l'influence de l'action de masse.

Cette formule, quoique ne faisant connaître qu'une partie des lois numériques cherchées, est pourtant susceptible déjà de nombreuses applications.

Prenons par exemple la tension P_0 de la vapeur d'eau émise à la température T_0, soit par de l'eau pure, soit par une dissolution saline, un corps poreux humide, un hydrate dissocié, etc. Si nous connaissons la chaleur latente de vaporisation de l'eau dans ces diverses conditions, nous pourrons immédiatement savoir quelle sera, à une température T différente, la tension de la vapeur des systèmes solides ou liquides considérés supposés restés identiques, c'est-à-dire contenant la même quantité d'eau liquide, condensée ou combinée. Cette condition est réalisée très aisément en plaçant dans le vase à expérience une très grande quantité du corps solide ou liquide, et échauffant simplement à volume constant. La quantité d'eau vaporisée sera relativement assez faible pour n'amener qu'une déformation négligeable du système en équilibre.

Un calcul semblable peut être fait pour la formule complète relative aux phénomènes chimiques accompagnés de dégagement d'électricité; on trouve ainsi :

$$(12)\quad 0{,}002(n+n'\ldots-n'_1\ldots)\log\frac{P}{T}+46\frac{E}{T}+\int\frac{L'dT}{T^2}=\text{constante.}$$

La chaleur latente de réaction L' à variation de volume et d'électricité nulle, étant rapportée à la réaction d'une quantité de matières dégageant la même quantité d'électricité que la formation d'une molécule d'eau $H^2O^2 = 18^{gr}$. Les coefficients $n, n', \ldots, n_1$ se rapportent à la même quantité de matière.

Si nous appliquons cette formule à l'électrolyse de l'eau, à la pile à gaz, elle donnera

$$-0{,}001\log\frac{P}{T}+46\frac{E}{T}+\int\frac{69dT}{T^2}=\text{constante.}$$

69 étant la chaleur de combinaison à volume constant de H^2+O^2 gazeux pour donner H^2O^2 liquide.

CHAPITRE VII.

ÉQUILIBRE ISOTHERME INDIFFÉRENT.

L'équation fondamentale déduite des principes seuls de la thermodynamique est incomplète, puisqu'elle n'a été établie que dans le cas de déformation nulle; elle ne tient pas compte de l'influence des changements de condensation des corps en présence qui interviennent pourtant d'une façon certaine comme facteur de l'équilibre.

Supposons que, par un procédé quelconque, par l'expérience ou autrement, nous arrivions à établir les lois de l'équilibre isotherme et isoélectrique, c'est-à-dire à température et force électromotrice constantes, la condensation du corps variant seule. Il suffira de réunir

cette loi aux précédentes pour avoir la solution complète du problème. Pour passer d'un état d'équilibre défini par certaines grandeurs des facteurs à un autre état, il suffira de faire varier d'abord la température, ensuite la force électromotrice, pour les amener à leur valeur définitive sans déformer le système, puis déformer le système à température et force électromotrice constantes pour l'amener à l'état final d'équilibre. Les conditions d'équilibre étant indépendantes des états antérieurs du système, le résultat sera le même que si l'on avait fait varier simultanément tous les facteurs.

Il faudra, dans tous les cas, emprunter cette loi de l'équilibre isotherme à l'expérience, elle sera donc, elle aussi, seulement approchée.

Je passerai successivement en revue les différents cas qui peuvent se rencontrer dans l'équilibre isotherme. Je parlerai d'abord de *l'équilibre indifférent*, c'est-à-dire de celui dans lequel il est possible de faire éprouver au système une *déformation*, une transformation chimique sans altérer aucun des facteurs de l'équilibre, je traiterai ensuite des systèmes gazeux : *dissolution des gaz*, *condensation par les corps poreux*, *mélange gazeux*, puis des systèmes liquides : *dissolution des sels*, *double décomposition saline*, etc.

Équilibre indifférent. — Les formules établies plus haut, qui donnent une relation entre les facteurs de l'équilibre dans le cas d'une déformation nulle, s'appliqueront encore dans le cas général si le système peut être déformé sans qu'il en résulte aucune variation des facteurs de l'équilibre. Nous pourrons en effet passer d'un état du système à un autre en faisant d'abord varier les facteurs, de façon à ne produire aucune transformation chimique, ces formules s'appliquent; puis nous produirons une transformation sans faire varier les facteurs de l'équilibre; l'équilibre subsistera, puisqu'il est fonction

seulement de la grandeur de ces facteurs. La même formule s'appliquera encore, puisque aucun de ses termes n'aura varié.

Voyons maintenant quelles sont les conditions que doit remplir un système en équilibre pour qu'on puisse le déformer sans altérer aucun des facteurs. Il est toujours facile de maintenir la température et la force électromotrice constantes, puisqu'elles sont absolument indépendantes l'une de l'autre. Reste la pression totale et la condensation individuelle; ces diverses grandeurs ne sont plus indépendantes. Il est impossible dans un mélange gazeux de faire varier la condensation des gaz sans changer la pression du mélange. Tout ce que l'on peut faire est de maintenir constant l'un de ces facteurs. Pour que les autres le soient aussi, il faut que cela résulte des liaisons inhérentes au système. Passons en revue les divers cas qui peuvent se présenter.

Systèmes totalement hétérogènes. 1er *Cas. Tous les corps intervenant dans l'équilibre sont séparés.* — Cela entraîne comme conséquence nécessaire la proportionnalité des condensations à la pression : en maintenant la pression constante, les autres facteurs le seront aussi. C'est le cas de la fusion de la glace, de la vaporisation de l'eau, de la dissociation du carbonate de chaux, de la transformation dimorphique de l'iodure d'argent, etc... Dans tous ces systèmes, les corps en présence ne sont pas mêlés, l'équilibre est indifférent, la formule donnée plus haut s'applique sans aucune restriction :

$$\alpha \frac{dT}{T} + \gamma \frac{dP}{P} = 0,$$

ou :

$$L \frac{dT}{T} + A(V - V')dP = 0.$$

Pour la vaporisation ou la dissociation avec production de corps gazeux, supposés à l'état parfait et en négligeant le volume V des solides et des liquides :

$$AR \log P - \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante},$$

formule suffisamment exacte pour les expériences relatives aux phénomènes de dissociation.

Pour les expériences beaucoup plus précises relatives aux phénomènes de vaporisation des liquides, il faut tenir compte du volume du liquide et d'un covolume relatif à la vapeur et employer la formule :

$$AR \log \frac{P}{T} - Aa \frac{P}{T} - \int \frac{L' dT}{T^2} = \text{constante}.$$

Systèmes partiellement homogènes. 2e *Cas. Un certain nombre de corps sont mêlés.* — Pour que l'équilibre indifférent puisse se réaliser, il faut que tous les corps, sauf un, aient par suite des liaisons inhérentes au système une condensation fixe à température constante. Cette condition se trouve réalisée quand un certain nombre de corps gazeux se trouvent au contact des mêmes corps solides ou liquides, et sont par suite à l'état de vapeur saturée, ou quand un corps dissous est à l'état de dissolution saturée. Je citerai comme exemple caractéristique la dissociation de l'hydrate de chlore en présence d'eau pure. On se trouve en présence d'un système triple : hydrate solide, dissolution saturée de chlore et chlore gazeux saturé de vapeur d'eau. A température constante, la condensation de l'eau et du chlore sous chacun des trois états du système reste constante, c'est donc un cas d'équilibre indifférent. Cela suppose, bien entendu, qu'il n'y a dans la dissolution de chlore aucun corps étranger. On aura par suite, en négligeant le volume des corps solides et liquides, la relation :

$$AR \log P - \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante}.$$

Application à la dissociation de CaO, CO^2. — Je donnerai comme exemple de l'application de ces formules la dissociation du carbonate de chaux; celle de l'hydrate de chlore sera traitée ultérieurement avec plus de détails.

Pour faire le calcul relatif au carbonate de chaux, il faudrait que l'on connût la variation de L en fonction de la température, ce qui n'a pas lieu.

On peut inversement, d'après les mesures des tensions de dissociation, se proposer de calculer L; on trouve ainsi, en se servant des déterminations que j'ai faites :

$$L = 30^{cal},$$

pour la température de 800°, tandis qu'à la température ordinaire, les expériences calorimétriques ont donné :

$$L = 43,7.$$

Je reproduis ci-dessous les résultats de mes expériences avec les éléments du calcul de L :

TEMPÉRATURE			PRESSION	
t	$t+273$	$\frac{500}{t+273}$	h	log nep. h
547	820	0,610	27mm	3.296
610	883	0,567	46	3.828
625	898	0,557	56	4.025
740	1.013	0,493	255	5.541
745	1.018	0,491	289	5.666
810	1 083	0,461	678	6.519
812	1.085	0,460	753	6.637
865	1.138	0,439	1.333	7.193

Pour ce calcul, on peut admettre la constance de L dans un intervalle de 500°, ce qui permet d'effectuer l'intégration :

$$\log P + 500 \frac{L}{T} = \text{constante},$$

d'où on tire L en se servant de deux expériences faites

aux températures T_1 et T_2

$$L = \log \frac{P_1}{P_2}\left(\frac{500}{T_1} - \frac{500}{T_2}\right).$$

La constance des tensions de dissociation de vapeur paraît être une loi rigoureusement exacte, les conséquences que nous venons d'en déduire le sont donc aussi. Mais si, au lieu de considérer un corps se vaporisant dans le vide, nous le considérons en présence d'un gaz inerte, les formules précédentes peuvent ne plus être qu'approchées. La loi du mélange des gaz de Dalton étant approchée comme la loi de Mariotte, d'autre part les gaz étant tous plus ou moins solubles dans les liquides, il en résulte que la tension de vapeur isotherme doit dépendre de celle du gaz auquel elle est mêlée. La formule donnée plus haut n'est donc qu'approchée. Mais il faut ajouter tout de suite que cette variation de tension isotherme est si faible que, dans l'état actuel, elle échappe presque toujours à la précision de nos moyens d'observation. Il n'y a donc pas dans la pratique à se préoccuper de ce défaut de rigueur de la formule; il est loisible de l'appliquer en présence de gaz inertes.

Ce cas de l'équilibre indifférent qui correspond aux tensions fixes de vaporisation, de dissociation, est celui qui se prête le mieux aux mesures expérimentales, aussi a-t-il fait l'objet des travaux d'un grand nombre de savants. Il est résulté de l'abondance des documents à son endroit une apparence trompeuse de généralité, et, pendant longtemps, on s'est efforcé de rattacher à cette formule unique tous les phénomènes de dissociation. C'est dans ces dernières années seulement que l'attention a été appelée de nouveau sur ce sujet par les expériences de M. Debray sur la dissociation de l'oxyde de cuivre, par mes expériences sur la décomposition des sels par l'eau et sur la dissociation de l'hydrate de chlore. Mais comme

les idées anciennes sur la constance absolue des tensions de dissociation sont encore fort répandues et presque exclusivement enseignées, je crois devoir signaler ici les principales circonstances où elles sont fautives.

Extension illégitime de la loi des tensions fixes de dissociation. — Un corps se dissociant, se vaporisant en abandonnant un gaz, peut être liquide ou solide. Considérons d'abord le cas où le système est liquide; soit par exemple une dissolution saline émettant de la vapeur. Il est généralement impossible à température constante de déformer le système, d'évaporer de l'eau, sans faire varier la concentration. La tension de vapeur ne peut donc pas être constante, elle varie avec la concentration du sel. Pour qu'elle puisse rester constante, il faudrait que la concentration de la liqueur fût également constante. Cela arrivera lorsque la dissolution sera saturée, qu'elle sera au contact du sel solide en excès. De même, un corps se dissociant comme l'oxyde de cuivre ne pourra pas, s'il est fondu, avoir une tension fixe de dissociation, parce qu'à température constante, une déformation du système entraînera une variation des condensations relatives des oxydes de cuivre CuO et Cu^2O.

Pour que la tension pût rester constante, il faudrait que l'un des deux oxydes pût exister à l'état solide au contact du mélange fondu. Celui-ci présenterait alors une composition constante, comme cela arrive pour la dissolution d'hydrate de chlore au contact des cristaux d'hydrate solide. On voit donc que lorsque le corps qui se dissocie est liquide, la tension de dissociation ne peut généralement pas être constante. Ainsi, pour citer des exemples connus, les hydrures de potassium et de sodium, les chlorures de soufre, ne peuvent pas avoir de tensions fixes de dissociation.

Lorsque, au contraire, les corps dissociés sont solides

et ne donnent, outre les corps gazeux, que des produits solides, l'expérience montre que les tensions de dissociation sont généralement fixes. Il en résulte que la condensation du corps solide doit être constante, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas mêlés, mais simplement juxtaposés. Cela est bien d'accord avec ce que l'on sait des propriétés des corps solides, il est généralement impossible d'en faire des mélanges homogènes. Plusieurs sels dissous ensemble cristallisent séparément par évaporation, etc. La loi des tensions fixes de dissociation sera donc la règle générale pour les systèmes solides; j'en rappellerai les exemples bien connus du carbonate de chaux, oxyde d'iridium, chlorures ammoniacaux, hydrates salins. Mais il est possible et même très probable que, dans le cas des solides, cette loi comporte un certain nombre d'exceptions; il en existe effectivement un certain nombre qui sont miscibles entre eux. Je rappellerai *les verres*, mélanges homogènes d'acide silicique, borique ou phosphorique avec quelques-uns de leurs sels et *les mélanges isomorphes*. Mais je dois ajouter que ces mélanges sont assez rares, et qu'il sera tout à fait exceptionnel de les voir se produire entre un composé et le produit de sa décomposition. En recherchant parmi les exemples connus des phénomènes semblables, j'en ai trouvé deux qui me semblent présenter la particularité signalée ici. En premier lieu, les zéolithes qui, d'après M. Damour, n'auraient pas, à température constante, une tension fixe d'efflorescence comme cela a lieu pour les autres sels. Il suffit pour l'expliquer d'admettre que leurs hydrates successifs sont isomorphes et par suite miscibles ensemble. Cet isomorphisme des différents hydrates d'un même sel a été reconnu par M. Wyrouboff dans le sulfate de strychnine. Comme second exemple, je citerai le phosphore rouge amorphe dont il existe une infinité de variétés qui présentent très certainement des tensions de vapeur diffé-

rentes et qui doivent être des mélanges, formés par le phosphore blanc et le phosphore rouge cristallisé, d'une constitution analogue à celle des verres; ces deux derniers constituant seuls des espèces chimiques déterminées.

Je n'ai considéré jusqu'ici que des systèmes dissociés ne renfermant qu'un seul gaz; mais il peut arriver qu'un corps gazeux se dissocie en donnant un gaz et un solide, l'hydrogène telluré par exemple. Ici, non plus, il ne pourra y avoir de tensions fixes, toute transformation chimique du système amènerait nécessairement une variation de la condensation relative de l'hydrogène et de l'hydrogène telluré.

Comme système plus complexe encore, je prendrai les tensions de vapeur des mélanges liquides qui présentent quelques particularités intéressantes. Généralement de semblables systèmes ne présentent pas de tensions fixes, attendu que le mélange gazeux et le mélange liquide n'ayant généralement pas la même composition, il est impossible de faire éprouver une déformation au système sans faire varier la condensation d'un ou plusieurs des corps du mélange gazeux ou du mélange liquide. Mais parmi tous les mélanges formés par deux liquides A et B, il arrive généralement que, par l'évaporation, les uns s'appauvrissent du corps A et les autres du corps B. Il y aura donc nécessairement dans ce cas un mélange et un seul qui se vaporisera sans altération, et celui-là seul présentera à la température considérée une tension fixe de vapeur. C'est le cas du mélange d'alcool à 5 p. 100 d'eau, du mélange d'eau et d'acide chlorhydrique $HCl + 12HO$. Si ce mélange à tension fixe de vapeur était le même à toutes les températures, les formules générales de vaporisation s'appliqueraient sans aucune restriction. En fait, ce mélange varie légèrement de composition, de telle sorte que l'application des formules ne donnera que des

résultats approchés, mais bien suffisants pour la précision que comportent de semblables expériences. On a voulu conclure de l'existence de ces tensions fixes de vapeur à l'existence de composés définis, mais M. Berthelot(*) a montré depuis longtemps l'inexactitude de cette opinion. La constance de la tension de vapeur d'une dissolution ne caractérise pas un composé défini, pas plus que l'absence de cette tension fixe ne permet de révoquer en doute l'existence de semblables composés.

De même, les alliages, les mélanges de glace et de sels à point de fusion fixe connus sous le nom de cryosels ne me paraissent pas nécessairement devoir être des composés fixes. Cette constance des points de fusion et d'ébullition est la conséquence nécessaire de l'invariabilité de la condensation des corps en présence, elle ne dépend en aucune façon de l'état de combinaison. Les lois de l'équilibre, étant identiques dans la transformation physique et chimique, ne peuvent servir à les distinguer l'une de l'autre.

Il est un second cas où les mélanges liquides présentent une tension fixe ; c'est lorsqu'ils sont seulement partiels, c'est-à-dire se divisent en deux couches superposées comme cela a lieu avec l'éther et l'eau. La couche supérieure est un mélange d'éther avec 1/60e de son volume d'eau et la couche inférieure un mélange d'eau avec 1/10e de son volume d'éther. La tension de vapeur est encore fixe, bien que le mélange gazeux n'ait la composition d'aucun des deux mélanges liquides, parce que la proportion relative de ces deux mélangés séparés peut varier de façon à maintenir invariable leur composition individuelle.

(*) Berthelot, *Ann. de phys. et de chimie*, 4e série, 1864, t. I, p. 386.

CHAPITRE VIII.

ÉQUILIBRE ISOTHERME DES SYSTÈMES GAZEUX.

Dissolution des gaz. — Nous allons étudier maintenant les systèmes dont la déformation isotherme ne peut s'effectuer sans faire varier la condensation des corps en présence. L'équilibre isotherme est alors traduit par une relation entre les variations de condensation des divers corps en présence. Dans le cas considéré ici il y a seulement deux corps en présence : un corps dissous, un corps gazeux. L'expérience montre que la condensation du corps sous ces états croît dans le même sens et sensiblement proportionnellement, c'est la loi connue de Henry. Elle donne, en remarquant que dans les gaz à température constante la pression est proportionnelle à la condensation :

$$P = KC,$$

K étant une fonction de la température ou

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dC} \cdot dC = \frac{dC}{C}.$$

Mais cette formule n'est qu'approchée; pour la représentation exacte des faits, il faut recourir à une formule un peu plus compliquée, satisfaisant toujours à la condition d'une semi-proportionnalité entre P et C. Parmi les formules que l'on peut choisir comme second degré d'approximation, la plus simple est :

$$P = KC^i,$$

ou

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dC} \cdot dC = i \cdot \frac{dC}{C},$$

dans laquelle i sera une constante différant peu de l'unité.

Rapprochons ces relations de l'équation d'équilibre à

déformation nulle du système :

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT}\cdot dT - 500\,\frac{L\,dT}{T^2} = 0.$$

Rigoureusement, dans cette formule, P n'est pas la pression du gaz seul, mais cette dernière augmentée de la tension de la vapeur d'eau, de même pour L. Mais si l'on remarque que dans les dissolutions étendues, la tension de la vapeur d'eau n'est pas sensiblement altérée, il suffira de retrancher de l'équation ci-dessus celle qui est relative à la vapeur d'eau pour retomber sur une équation de même forme dans laquelle P et L seront la pression et la chaleur latente de dissolution de l'acide carbonique seul.

Rapprochant les équations de l'équilibre isotherme et à dissociation nulle, il vient :

$$\frac{dP}{P} - i\,\frac{dC}{C} - 500\,\frac{L\,dT}{T^2} = 0,$$

dans laquelle i est égal à l'unité pour les gaz qui suivent la loi de Henry.

Appliquons cette formule à l'acide carbonique qui se trouve dans ce cas ; sa chaleur latente moléculaire de dissolution est $L = 5^c,6$.

Ce qui donne après intégration :

$$\log\frac{P}{C} + 500\,\frac{5,6}{T} = \text{constante}.$$

Dissolution de CO^2 à 760 millimètres.

TEMPÉRATURE	VOLUME de CO^2 mesuré à 0° et 760 millimètres dissous dans 1 litre d'eau		
	OBSERVÉ		CALCULÉ
	Bunsen	Joulin	
0°	1.800cc	1.750	1.830
5	1.450	»	1.545
10	1.185	»	1.260
15	1.002	»	1.080
20	901	900	(900)
50	»	296	370

Tension de vapeur des dissolutions salines. — La loi des tensions isothermes semble, d'après les expériences de Wüllner, être analogue à celle des gaz dissous. On aurait la relation :

$$P = KC,$$

P étant la tension de vapeur, K une fonction de la température qui n'est autre que la tension maxima de la vapeur d'eau à la même température et C la condensation de l'eau liquide, c'est-à-dire le rapport du poids d'eau contenu dans un certain volume de la dissolution au poids du même volume d'eau pure. Cela n'est vrai que dans le cas où la dissolution est assez étendue pour que sa chaleur de dilution soit négligeable. La chaleur latente de vaporisation ne diffère pas alors de celle de l'eau pure.

On a dans ce cas une formule analogue à celle de l'eau pure :

$$\log \frac{P}{C} - 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante}.$$

On pourrait appliquer cette formule aux expériences de Wüllner sur les dissolutions des sels en admettant que la dilatation apparente de l'eau est sensiblement proportionnelle aux quantités de sel dissous : en appelant S la quantité de sel dissous dans l'unité de volume, il vient :

$$\log(P \cdot S) - 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante}.$$

Comme pour la dissolution des gaz dans l'eau, la loi de simple proportionnalité n'est que grossièrement approchée ; on aurait une formule se rapprochant davantage de la réalité en affectant C et S d'exposants convenablement choisis.

Les formules relatives à la solubilité des gaz et aux

tensions de vapeur des dissolutions ne peuvent être acceptées, même comme une première approximation, que dans le cas où L peut être considérée comme étant fonction seulement de la température, condition qui n'est réalisée que dans les dissolutions suffisamment étendues. Dans ce cas, la relation de l'équilibre isotherme qui lie les variations de P et de C est nécessairement indépendante de T, ainsi que je l'ai admis en considérant le coefficient i comme une constante. Cela résulte de la relation connue qui existe entre les coefficients d'une différentielle exacte. Si nous considérons P comme une fonction de C et T :

$$dP = A\,dC + B\,dT,$$

on doit avoir :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dB}{dC}.$$

Si $\frac{dB}{dC}$ est nul, il faut que $\frac{dA}{dT}$ le soit aussi.

Condensations des gaz et des vapeurs par les corps poreux. — Suivons la même marche que précédemment ; la pression du gaz tend vers zéro à mesure que la quantité de gaz condensé par le solide diminue. Soit C la quantité ainsi condensée par un poids donné de matière. Nous pouvons dans une première approximation poser :

$$P = KC^i,$$

à condition de se tenir assez loin du point de liquéfaction, circonstance réalisée pour les gaz proprement dits au voisinage de la pression atmosphérique. Si la quantité de gaz condensée augmente indéfiniment, la pression ne tend pas vers l'infini, mais seulement vers la tension maxima du gaz liquéfié à la température considérée. Sous cette réserve nous aurons :

$$\frac{dP}{dC} \cdot \frac{1}{P} = i\,\frac{dC}{C},$$

qui, rapprochée de l'équation de déformation nulle, donne :

$$\frac{dP}{P} - i\frac{dC}{C} - \frac{LdT}{T^2} = 0.$$

Mais cette équation n'est pas immédiatement intégrable parce que i est fonction de T, et L fonction de C. Les expériences de Favre ont montré que la chaleur dégagée par la condensation d'un même poids de gaz décroît très rapidement à mesure que la quantité du gaz déjà condensé augmente. Il en résulte que la valeur de i doit varier rapidement avec la température ; j'ai reconnu, en effet, en faisant le calcul de i, d'après les expériences de M. Joulin sur la condensation de CO^2 par le charbon, les variations suivantes :

Condensation de CO^2.

Température.	Valeur de i.
0°	2
52	1,6
100	1

Il faudrait donc, pour rendre l'intégration possible, exprimer i et L en fonctions de C et T. On ne possède pas les données expérimentales pour faire ce calcul.

Systèmes gazeux homogènes. — Ce cas, qui est un des plus intéressants par le nombre des applications dont il est susceptible, est aussi un des moins bien connus. Les expériences sur les systèmes homogènes étant généralement très difficiles, on n'a guère d'expériences un peu complètes que sur les systèmes dont la réaction d'équilibre n'est accompagnée que d'un changement de volume sinon nul, au moins très faible ; je citerai les expériences sur l'oxydation du fer par la vapeur d'eau de H. Sainte-Claire Deville, et sur la dissociation de l'a-

cide iodhydrique de M. Lemoine. On constate que dans ce cas l'état d'équilibre du système est sensiblement indépendant de la pression, et que l'influence de l'action de masse, des proportions des corps en présence peut être représentée par une formule telle que :

$$\frac{p}{p'}\frac{(\mathrm{HO})}{(\mathrm{H})} = \text{constante}$$

dans l'action de la vapeur d'eau sur le fer,

$$\frac{p(\mathrm{I}) \times p'(\mathrm{H})}{p''^2(\mathrm{IH})} = \text{constante}$$

dans la dissociation de l'acide iodhydrique.

Parmi les réactions accompagnées de changement de volume, on peut citer les recherches très importantes de M. Isambert sur la dissociation des sels ammoniacaux. L'équation d'équilibre isotherme serait :

$$p^n \cdot p'^{n'} = \text{constante},$$

n et n' nombres proportionnels aux volumes d'ammoniaque et d'acide se combinant pour former le sel considéré.

Si l'on voulait généraliser les conséquences déduites de ces expériences encore trop peu nombreuses, on serait conduit à une formule générale :

$$\frac{p^n \cdot p'^{n'} \ldots}{p''^{n''} \ldots} = \text{constante},$$

ou

$$n\frac{dP}{p} + n'\frac{dp'}{p'} \ldots - n_1\frac{dp_1}{p_1} \ldots = 0,$$

dans laquelle p, p'... seraient la pression des corps gazeux correspondant à l'un des états du système, p''... la pression du corps appartenant à l'état opposé, et n, n', n'' des nombres proportionnels aux volumes de ces corps entrant simultanément en réaction, nombres que l'on peut prendre égaux aux coefficients de l'équation chimique de la réaction :

$$n \cdot \mathrm{A} + n'\mathrm{B} \ldots = n''\mathrm{C},$$

où A, B, C,... représentent les poids moléculaires ($22^{lit},32$) des corps en réaction. Ce serait, par exemple, pour la dissociation de l'acide carbonique :

$$2 \cdot C^2O^2 + 1 \cdot O^4 = 2 \cdot C^2O^4,$$
$$n = 2, \quad n' = 1, \quad n'' = 2.$$

Reprenons la formule de l'équilibre à déformation nulle :

$$(n + n' \ldots - n'_1 \ldots) \frac{dP}{P} + 500 \frac{L dT}{T^2} = 0;$$

si l'on remarque que l'on a dans cette hypothèse :

$$\frac{dP}{P} = \frac{dp}{p} = \frac{dp'}{p'} = \frac{dp''}{p''},$$

on peut écrire l'équation précédente :

$$\sum \frac{n}{p} \frac{dp}{dT} dT + 500 \frac{L dT}{T^2} = 0.$$

Ajoutons l'équation de l'équilibre isotherme en remarquant que la somme des deux dp est la différentielle totale de p, il vient :

$$\sum n \frac{dp}{p} + 500 \frac{L dT}{T^2} = 0,$$

ou en intégrant :

$$\log \frac{p^n \cdot p'^{n'} \ldots}{p''^{n''} \ldots} + 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante},$$

dans laquelle L est la chaleur latente à pression et température constantes dégagée par la transformation des n, n'... molécules du premier état du système dans les n''... molécules de l'état opposé.

Je vais donner ici quelques applications de la formule générale en montrant comment elle peut être transformée quand il n'y a pas d'excès d'aucun des gaz en réaction; j'indiquerai en même temps les procédés de calcul

qui m'ont paru conduire le plus simplement aux résultats cherchés. Je donnerai d'abord le calcul des expériences de M. Würtz sur le bromhydrate d'amylène, calcul qui a déjà été donné par M. Horstmann pour une formule analogue que ce savant avait déduite de certaines hypothèses relatives à l'entropie.

1er EXEMPLE. — *Dissociation du bromhydrate d'amylène.* — M. Würtz a reconnu qu'entre 153 et 360 degrés la densité de ce corps diminue de moitié ; ce qui indique une dissociation totale dans cet intervalle de température :

$$C^{10}H^{10}, HBr = C^{10}H^{10} + HBr.$$

La formule d'équilibre est, dans ce cas :

$$\log \frac{pp'}{p''} - 500 \int \frac{13}{T^2} dT = \text{constante}.$$

Je suppose la chaleur latente moléculaire $L = 13$ indépendante de la température, faute de renseignements sur les chaleurs spécifiques des corps en réaction. L'intervalle de température compris par les expériences est assez faible pour qu'il n'en résulte pas d'erreur notable. L'intégrale a alors pour valeur

$$\int \frac{13}{T^2} dT = -\frac{13}{T} = \text{constante}.$$

Les logarithmes qui figurent dans la formule sont des logarithmes népériens ; si l'on voulait employer les logarithmes ordinaires, il suffirait de diviser la constante 500 de la formule par 2,3026, ce qui donnerait pour la nouvelle constante la valeur 220.

Les pressions sont exprimées dans la formule en kilogrammes par mètre carré ; mais il est loisible de les exprimer au moyen d'une unité quelconque : en atmosphère, en millimètre de mercure. Cela ne fait que changer la valeur de la constante d'intégration.

L'expérience ne donne pas directement les pressions

individuelles des corps en présence; elle donne généralement la pression totale P, et certaines données, telles que la densité par rapport à l'air, d'où il est facile de déduire le coefficient de dissociation x, c'est-à-dire le rapport de la quantité de gaz dissocié à celle qui existerait si la décomposition était totale. Il est donc intéressant de mettre en évidence dans la formule ces grandeurs P et x.

Dans le cas actuel, en admettant qu'il n'y a pas d'excès d'aucun des deux gaz constituants, on a les trois relations :

$$P = p + p' + p'',$$
$$p = p',$$
$$x = \frac{p}{p + p''}.$$

D'où l'on déduit :

$$\log P + \log \frac{x}{1 - x^2} - 500 \frac{13}{T} = \text{constante}.$$

Toutes les expériences ayant été faites à la pression atmosphérique, log P est invariable et peut être réuni à la constante du second membre; on peut, d'autre part, multiplier par 10 le terme $\frac{x}{1 - x^2}$ pour éviter les logarithmes négatifs. Il vient :

$$\log 10 \times \frac{x}{1 - x^2} - 500 \frac{13}{T} = \text{constante}.$$

Enfin, la densité par rapport à l'air, D, est reliée au coefficient de dissociation x par la relation :

$$D = \frac{5,24}{1 - x},$$

dans laquelle 5,24 est la densité de vapeur théorique du bromhydrate d'amylène.

Il faut, pour déterminer la constante, partir d'une expérience donnée, qui servira ensuite à calculer à l'aide de la

formule le coefficient de dissociation et ensuite la densité pour toutes les autres températures. Il n'est pas indifférent de prendre pour point de départ une expérience ou une autre ; la détermination de la constante se fait avec plus de précision, comme il est aisé de s'en rendre compte, lorsqu'on se sert d'expériences dans lesquelles le coefficient de dissociation est voisin de 0,5.

En me servant des deux expériences :

Température.	Densité.
215	4,12
236,5	3,83

dont j'ai pris la moyenne, j'ai eu comme point de départ pour le calcul de la constante :

$$T = t + 273 = 498,$$
$$x = 0,50.$$

D'où l'on déduit :

$$\log 10 \cdot \frac{x}{1 - x^2} + \frac{10.000}{T} = 24,2.$$

On pourrait successivement donner à T diverses valeurs, calculer la valeur $\frac{x}{1 - x^2}$, puis réduire une équation du second degré pour avoir x, ou inversement se donner x et calculer T. Il n'y aurait pas de difficultés sérieuses dans le cas actuel; mais, dans d'autres circonstances, il n'en serait plus de même; x serait donné par une équation du degré supérieur, et la fonction de T serait une intégrale assez complexe. Il est beaucoup plus simple, dans tous les cas, de procéder de la façon suivante :

1° Dresser le tableau des valeurs du logarithme en fonction de x, dont on trace ensuite la courbe ;

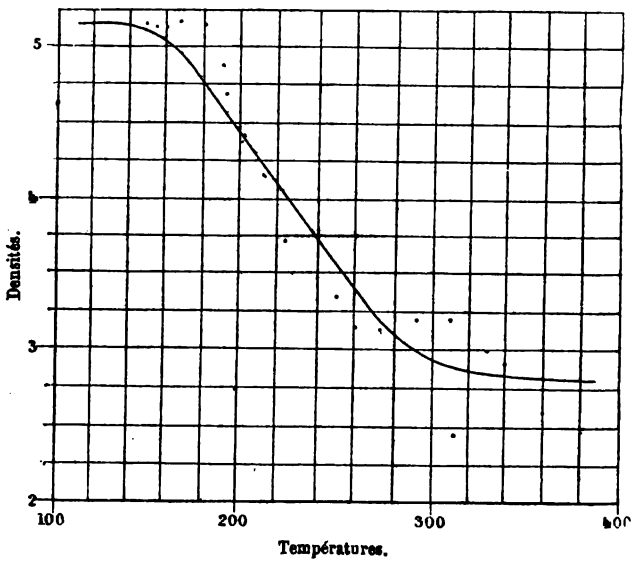
2° Faire la même opération pour les valeurs de l'intégrale en fonction de T ;

3° Rapprocher les valeurs du logarithme et de l'inté-

3e TABLEAU. — *Résultats comparés du calcul et de l'expérience.*

t	x	D	
		Calculée	observée
153	0,02	5,20	5,37
158,8	0.03	5,18	5,18
165	»	5,14	5,14
171,2	»	5,11	5,16
173,1	0,06	5,09	5,18
185,5	»	4,95	5,12
198,2	»	4,82	4,84
195,5	0,18	4,76	4,66
205,2	»	4,52	4,39
215	0,39	4,22	4,12
225	0,50	3,96	3,69
id.	»	3,96	3,68
236.5	»	3,70	3,83
248	0,71	3,40	3,30
262,5	0,82	3,11	3,09
272	0,88	2,95	3,11
295	0,95	2,76	3,19
305,3	»	2,73	3,19
214	»	2,705	2,98
349,2	»	2,70	2,88
360	0,98	2,66	2,61

Densités théoriques et expérimentales.



Il est très important, dans ces comparaisons du calcul et de l'expérience, de laisser en évidence les résultats bruts de l'expérience, la densité dans le cas actuel. On aurait pu comparer le coefficient de dissociation tiré de la formule avec celui déduit des densités observées, mais cette manière de faire est fautive, car les relations entre les erreurs relatives des résultats d'observations et celles des grandeurs que l'on en déduit, ne sont généralement pas assez évidentes pour sauter aux yeux, et l'on est exposé à se tromper considérablement sur les accords ou désaccords apparents de la théorie et de l'expérience.

En jetant les yeux sur la dernière courbe, on voit que l'accord est aussi satisfaisant qu'il peut l'être, étant données les irrégularités bien évidentes des expériences.

La courbe des coefficients de dissociation montre que la presque totalité de la décomposition s'effectue dans un intervalle de température relativement restreint, entre 170 et 290 degrés. C'est là un fait qui se reproduit dans tous les phénomènes d'équilibre; la forme de la fonction d'équilibre permet d'en rendre aisément compte

$$\log P + \log \frac{x}{1-x^2} + \frac{L}{T} = \text{constante.}$$

Si nous supposons P constant, la différentielle sera

$$dx\left(\frac{1}{x} + \frac{2x}{1-x^2}\right) - \frac{L}{T^2}\,dT = 0.$$

La valeur de $\frac{dx}{dT}$, c'est-à-dire la valeur de la variation de la dissociation avec la température, dépend de la grandeur de la parenthèse, qui part de l'infini pour aller à l'infini en passant par un minimum quand x varie de 0 à 1. Il en résulte que pour les valeurs de x voisines de 0 et de 1 la tangente à la courbe est sensiblement horizon-

tale, la variation de x est très lente. Cette variation passe par un maximum pour les valeurs intermédiaires de x; et ce maximum est d'autant plus grand que la valeur de $\frac{L}{T^2}$ est plus considérable; c'est-à-dire qu'à température égale, plus une réaction dégage de la chaleur, plus l'intervalle de température dans lequel se produit la majeure partie de la dissociation est resserré.

Si au lieu de considérer l'influence d'une variation de température, nous considérons celle d'une variation de pression à température constante, nous arriverons aux mêmes conclusions.

L'équation différentielle est

$$\frac{dP}{P} + dx\left(\frac{1}{x} + \frac{2x}{1-x^2}\right) = 0.$$

L'influence de la parenthèse se manifeste de la même façon; quant au coefficient de $\frac{dP}{P}$, c'est la différence du nombre de molécules existant dans un état du système et dans l'état opposé. Ici cette différence est égale à l'unité; c'est pour cela que le coefficient de $\frac{dP}{P}$ ne parait pas. Comme pour la température, la variation de la dissociation avec la pression est d'autant plus rapide que la grandeur de ce coefficient est plus considérable, c'est-à-dire d'autant plus rapide que la variation de volume amenée par la réaction est plus forte.

Enfin, dans le cas particulier où la chaleur de réaction est nulle, le coefficient est indépendant de la température; il est indépendant de la pression si le changement de volume est nul. On retrouve donc ainsi cette conséquence déjà énoncée du principe d'opposition de l'action à la réaction.

Nous aurons encore occasion de rencontrer la même

forme de courbe pour les coefficients de dissociation dans les systèmes liquides.

2° EXEMPLE. — *Dissociation de l'acide carbonique.* — On ne possède sur ce sujet que des expériences peu nombreuses et peu précises; je traiterai pourtant cette question avec quelques détails à cause de l'importance qu'elle présente au point de vue des applications pratiques. Cette dissociation de l'acide carbonique influe sur la production des températures élevées obtenues par la combustion des matières carbonées, sur le développement de la pression dans la combustion des matières explosives, etc. Il est donc utile de s'assurer si la théorie permet de coordonner les résultats épars fournis par l'expérience.

Nos premières connaissances sur la dissociation de l'acide carbonique sont dues à H. Sainte-Claire Deville. Il montra, par l'emploi du tube chaud et froid, que le coefficient de dissociation sous la pression atmosphérique est à 1.300 degrés voisin de 0,002, et à la température de combustion du mélange tonnant d'oxyde de carbone et d'oxygène voisin de 0,4. Cette température serait, d'après les expériences que nous avons faites, M. Mallard et moi sur ce sujet, d'environ 3.000 degrés.

Postérieurement, M. Crafts a montré par la détermination du coefficient de dissociation de l'acide carbonique que son coefficient de dissociation à 1.500 degrés était inférieur à 0,01.

Enfin, dans les recherches que nous avons faites, M. Mallard et moi, sur la combustion des mélanges explosifs, nous avons reconnu par l'étude de la loi de refroidissement que la dissociation ne devenait notable qu'au-dessus de 2.000 degrés. Nous avons estimé qu'à cette température, sous une pression de 6 atmosphères, elle ne devait pas atteindre 0,05. De plus, nous avons montré qu'à 3.300 degrés, température de combustion du mélange

tonnant en vase clos, la dissociation était déjà assez avancée. On pourrait la calculer si l'on connaissait la chaleur spécifique de l'acide carbonique à cette température. En admettant la loi de variation de cette chaleur spécifique que j'ai déduite des expériences de Wiedmann rapprochées des nôtres :

$$\text{Chal. spécif. vraie à press. const.} = 6{,}8 + \frac{7{,}2}{1.000}\,T,$$

on trouve un coefficient de dissociation de 0,34 environ. En admettant, au contraire, une loi de variation exponentielle que nous avions donnée d'abord, nous avions trouvé pour le coefficient de dissociation une valeur plus forte 0,39. Cet écart provient de ce que les déterminations de chaleurs spécifiques sont toutes à des températures inférieures à 2.000°. Pour arriver à 3.300°, il faut une extrapolation de 1.500° et des formules suffisamment concordantes entre 0 et 2.000° divergent au contraire considérablement quand on arrive à 3.000°.

On obtient, en effet, pour les chaleurs spécifiques moyennes de C^2O^4 entre 0 et 3.300° :

par la formule linéaire. . . . . $C^m = 18$
— exponentielle. . . . . $C^m = 16$

Voyons maintenant l'application de la formule générale; en gardant la même notation que pour le bromhydrate d'amylène et supposant qu'il n'y a pas d'excès d'un des composants, on a les relations :

$$P = p + p' + p'',$$
$$p = 2p',$$
$$x = \frac{p}{p + p''},$$
$$\log P + \log \frac{x^2}{(2+x)(1-x)^2} + 500 \int \frac{2L}{T^2}\,dT = \text{constante};$$

on a 2L sous l'intégrale, en appelant L la chaleur molé-

culaire de formation de l'acide carbonique, parce que, pour éviter les équivalents fractionnaires sous le logarithme, on l'a calculé pour la formation de deux molécules d'acide carbonique

$$2 \cdot C^2O^2 + O^4 = 2 \cdot C^2O^4.$$

Cette chaleur latente, qui est $L_0 = 68^{cal}$ à la température ordinaire, est beaucoup moindre aux températures élevées. On peut exprimer cette variation en fonction des chaleurs spécifiques des corps en présence par la formule connue

$$L = L_0 + \sum c(T - T_0);$$

admettant la constance des chaleurs spécifiques des gaz parfaits, afin de simplifier les calculs, et pour l'acide carbonique la formule linéaire donnée plus haut, il vient

$$L = 68 + \left(3,4 - \frac{3,6T}{1.000}\right)\left(T - T_0\right).$$

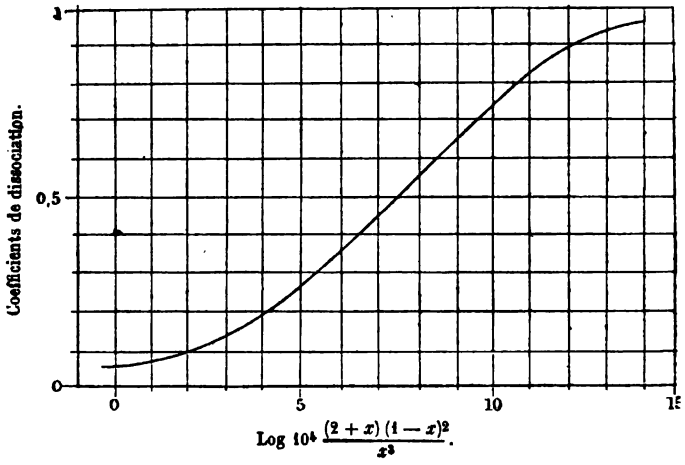
Je donne, dans les tableaux et les courbes ci-dessous, les résultats du calcul de la formule en prenant comme point de départ l'expérience de H. Sainte-Claire Deville :

$$x = 0,4 \quad \text{pour} \quad \begin{cases} P = 1^{atm}, \\ t = 3.000. \end{cases}$$

1er TABLEAU. — *Calcul du logarithme.*

x	$\frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}$	$\log 10^4 \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}$
0,95	116	13,96
0,9	25	12,43
0,8	4,5	10,71
0,5	0,2	7,59
0,2	0,0057	4,04
0,1	0,00059	1,79
0,05	0.000068	—0,40

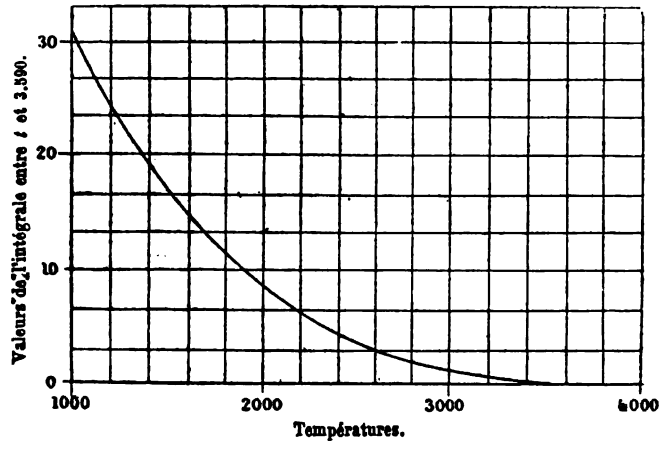
Calcul du logarithme.



2e TABLEAU. — *Calcul de l'intégrale.*

t	T	$\frac{1}{10^3}T^2$	$\sum c$	$\sum c(T-T_0)$	L	$10^3 . 500 \frac{2L}{T^2}$	$\int^T 3.500$
1.000	1.273	1.620	1,2	1,2	68,8	41,2	31
1.500	1.773	3.160	2,9	4,35	63,6	21	16,5
2.000	2.273	5.160	4,8	9,6	58,4	11,3	8,5
2.500	2.773	7.700	6,4	16	52	6,7	4
3.000	3.273	10.700	8,3	25	43	4	1,4
3.500	3.773	14.100	10,1	35	33	2	0

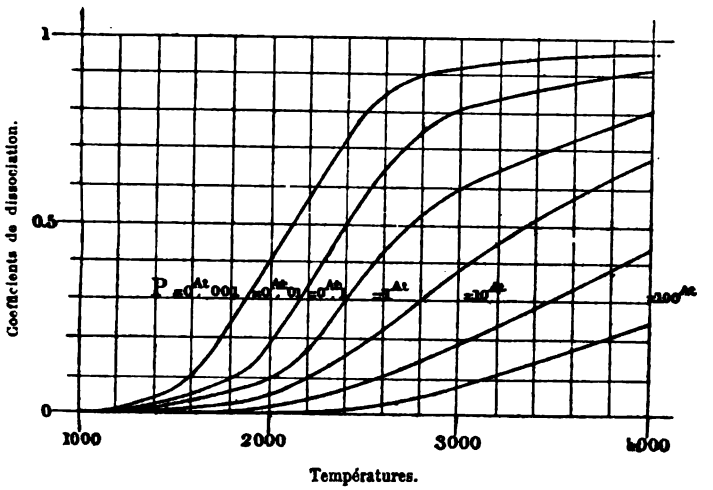
Calcul de l'intégrale.



3e TABLEAU. — *Résultats définitifs du calcul.*
Valeur du coefficient de dissociation à diverses températures et sous diverses pressions.

t	$P=0^{atm},001$	$P=0^{atm},01$	$P=0^{atm},1$	$P=1^{atm}$	$P=10^{atm}$	$P=100^{atm}$
1.000	0,007	0,003	0,0013	0,0006	0,0003	0,00015
1.500	0,07	0,035	0,017	0,008	0,004	0,002
2.000	0,4	0,125	0,08	0,04	0,03	0,015
2.500	0,81	0,6	0,4	0,19	0,09	0,04
3.000	0,94	0,8	0,6	0,40	0,21	0,10
3.500	0,96	0,85	0,7	0,53	0,32	0,15
4.000	0,97	0,9	0,8	0,63	0,45	0,25

Variation de la dissociation avec t et P.



Ces chiffres concordent avec l'expérience d'une façon inespérée, comme le montre le tableau de comparaison ci-dessous :

TEMPÉRATURE	PRESSION	COEFFICIENT DE DISSOCIATION	
		calculé	observé
1.300	1^{atm}	0,003	> 0,002
1.500	1	0,008	< 0,01
2.000	6	0,035	< 0,05
3.000	1	0,4	
3.360	10	0,27	0,34

On voit par l'inspection des courbes ci-dessus que sous la pression de 1/1000 d'atmosphère la variation de la dissociation se produit presque en totalité dans l'intervalle de température comprise entre 1.600 et 2.800 degrés. La courbe présente un point d'inflexion très accentué comme pour le bromhydrate d'amylène. Aux pressions supérieures, la même forme ne semble plus se dessiner. C'est qu'à mesure que la pression s'élève la température de dissociation s'élève, et plus la température est élevée, plus les variations de l'intégrale, et par suite celles du coefficient de dissociation, deviennent lentes. La chaleur latente diminue de plus en plus en tendant vers zéro, tandis que le dénominateur croît de plus en plus rapidement. Si donc on poursuivait le calcul jusqu'à la température où la chaleur latente devient nulle, la tangente à la courbe serait horizontale; c'est-à-dire le coefficient de dissociation atteindrait un maximum qu'il ne pourrait jamais dépasser, quelle que soit la température. Ce maximum serait d'autant plus faible que la pression sous laquelle on opérerait serait plus forte. Ce résultat est en désaccord avec une idée assez généralement répandue, qu'à une température suffisamment élevée, la dissociation de tous les corps deviendrait complète. Il est évidemment impossible pour l'acide carbonique de songer à vérifier cette prévision de la théorie; mais il est d'autres cas dans lesquels on a déjà reconnu l'existence du maximum de dissociation. Je citerai les expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur la dissociation du chlorure de silicium; celles de M. Ditte sur l'hydrogène sélénié. Le maximum doit correspondre à la température pour laquelle la chaleur latente de réaction devient nulle.

3e EXEMPLE. — *Dissociation de l'hydrate de chlore.* — La seule partie intéressante de ces vérifications expérimentales est celle qui a trait à la loi d'équilibre isotherme

$$p^{n} \cdot p'^{n'} \ldots p''^{-n''} \ldots = \text{constante},$$

attendu que la loi relative à l'influence des variations de température est au-dessus de toute discussion. Cette vérification sera d'autant plus concluante qu'elle portera sur des cas où les exposants n, n',... auront des valeurs plus différentes les unes des autres. En cherchant parmi les réactions chimiques connues, j'en ai trouvé une remplissant parfaitement les conditions voulues, c'est la dissociation de l'hydrate de chlore. La formule de ce composé est, d'après les expériences de M. Roozeboom,

$$Cl^2, 8H^2O^2.$$

La chaleur de formation de ce corps est, d'après une détermination que j'ai faite, de

$$17^{cal} \quad \text{pour} \quad Cl^2(73^{gr}) + nH^2O^2(\text{liquide}),$$

ou

$$105^{cal} \quad \text{pour} \quad Cl^2 + 8H^2O^2(\text{gazeux}).$$

La formule générale d'équilibre est :

$$\log pp'^8 + 500\,\frac{105}{T} = \text{constante},$$

en négligeant la variation de la chaleur de réaction avec la température, qui est insignifiante, attendu que les expériences sont comprises dans un intervalle de 15°.

Si l'on s'en tient à l'équilibre isotherme, l'équation différentielle

$$\frac{dp}{p} = -8\,\frac{dp'}{p'}$$

montre que de très faibles variations dans la tension de la vapeur d'eau amèneraient des variations relatives considérables dans la tension du chlore. C'est là une conséquence facile à soumettre au contrôle de l'expérience. La tension de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux dépend de la nature du liquide qui mouille les cristaux. Il est impossible de décomposer ceux-ci sans qu'il se forme d'eau liquide, car la quantité de vapeur qui sature le

chlore devenu libre, n'est qu'une fraction très faible des huit équivalents d'eau de combinaison. Dans les conditions ordinaires, le liquide formé est une dissolution de chlore dans l'eau, dont la tension de vapeur ne diffère pas d'une façon appréciable de celle de l'eau pure, vu la faible solubilité du chlore. Mais on peut faire varier très simplement cette tension de vapeur en faisant dissoudre dans l'eau une quantité un peu notable d'un corps étranger, par exemple de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique. En faisant l'expérience, j'ai reconnu que, conformément à ces prévisions, l'addition d'un sel dans l'eau fait, en diminuant la tension de vapeur de l'eau, brusquement monter celle du chlore.

On peut calculer la tension p' de la vapeur d'eau en partant du point de congélation T_0 de la liqueur et admettant qu'à cette température la glace et la liqueur ont la même tension de vapeur :

$$\log p' - \log 4^{mm},6 + 500\left(\frac{1.4}{T_0} + \frac{11}{T} - \frac{12,4}{273}\right) = 0.$$

$4^{mm},6$ est la tension de la glace à zéro d'après Regnault; $1^{cal},4$ sa chaleur de fusion; 9,4 sa chaleur de volatilisation, et 11 la chaleur de volatilisation de l'eau de la dissolution saline que l'on a considérée comme égale à celle de l'eau pure.

	Température	Tension de vapeur
Eau pure.	0°	4mm,6
NaCl, 100gr dans un litre . . .	— 6	2 ,79
— 200 — . . .	— 13 1	1 ,56
HCl, 36 ,5.	— 4	3 ,30

Le tableau suivant donne la comparaison des résultats de l'expérience et du calcul.

Résultats des expériences.

NATURE de LA DISSOLUTION	TEMPÉRATURES	p'(HO)	p(Cl) observé	p(Cl) calculé
HO pure.	0	4,6	247	»
NaCl, 100gr.	»	4,35	375	386
HCl, 36gr,5.	»	4,45	340	322
HO pure.	2	5,33	307	311
NaCl, 100gr.	»	5,04	452	487
HCl, 36gr,5.	»	5,15	405	410
NaCl, 200gr.	3,8	5,49	770	875
HO pure.	4	6,18	395	388
NaCl, 100gr.	»	5,85	570	603
HCl, 36gr,5.	»	5,97	500	513
HO pure.	6	7,17	495	486
HCl, 36gr,5.	»	6,93	615	635
NaCl, 100gr.	7	7,3	770	854
HO pure.	9,8	9,50	770	750

Pour deux expériences du tableau correspondant avec température de 3°,8 et 7°, il y a un très grand écart entre l'observation et le calcul. Ces deux expériences, faites dans des conditions particulières, sont certainement fautives, mais j'ai tenu à ne supprimer dans cette comparaison aucune des données expérimentales. En général, la température était maintenue stationnaire à une valeur quelconque et on attendait que la tension fût devenue stationnaire; cela demandait, dans l'appareil, qui était de petites dimensions, un quart d'heure au plus. Dans les deux expériences incriminées on a procédé autrement; on s'est proposé de trouver la température pour laquelle la tension de dissociation était exactement égale à la pression atmosphérique, soit le jour de l'expérience 770 millimètres. Pour arriver à réaliser cette égalité entre la tension de dissociation et la pression atmosphérique, on a dû faire varier alternativement la température dans un sens et dans l'autre; par suite de variations trop rapides, l'équilibre n'aura pas été atteint au moment des observations. Pour ce composé, en effet, la tension de dissociation n'atteint sa valeur limite qu'avec une très grande lenteur.

4e EXEMPLE. — *Bicarbonate d'ammoniaque.* — Comme dernière application de la formule, je ferai le calcul pour le bicarbonate d'ammoniaque dont l'étude expérimentale n'a pas encore été faite ; il serait intéressant de vérifier les prévisions théoriques formulées avant toute expérience.

$$C^2O^4 + H^2O^2 + AzH^3 = AzH^4O, HO, 2CO^2,$$
$$L = 30^{cal},4,$$
$$\log p \cdot p' \cdot p'' - 500 \int \frac{30,4}{T^2} dT = \text{constante}.$$

La température de volatilisation de ce sel sous la pression atmosphérique est de 77°,5. Il en résulte qu'à cette température

$$p = p' = p'' = \frac{760}{3} = 253^{mm}.$$

L'équation d'équilibre isotherme étant

$$p \cdot p' \cdot p'' = \text{constante},$$

on peut immédiatement construire le tableau suivant d'une série de valeurs de ces trois pressions compatibles avec l'état d'équilibre à cette même température. Il suffit de multiplier ces trois valeurs égales p, p', p'', par des puissances de 10 positives et négatives telles que leur produit soit égal à l'unité. Pour avoir d'autres valeurs il n'y a plus qu'à interpoler :

p	p'	p''
$0^{mm},253$	$25^{mm},3$	2530^{mm}
id.	$2^{mm},53$	25300
$25^{mm},5$	$253^{mm},0$	2530
id.	$25^{mm},3$	25300
id.	$2^{mm},53$	253000
$2^{mm},53$	$253^{mm},0$	25300
id.	$25^{mm},3$	253000
id.	$2^{mm},53$	2530000

On voit donc qu'à température constante la tension de dissociation peut prendre une valeur quelconque au-des-

sus d'un certain minimum qui correspond à l'égalité de valeur des trois pressions p, p' et p''.

Tension de vapeur d'un mélange de liquides. — Je traiterai, comme dernier cas, les tensions de vapeur des mélanges de liquides; mais sur ce point les données expérimentales sont encore insuffisantes pour arriver à établir, d'une façon seulement probable, la formule complète d'équilibre.

Dans le cas de déformation nulle, c'est-à-dire dans le cas où, ni la composition du liquide, ni celle de la vapeur ne change, la loi rigoureuse d'équilibre (la loi de Mariotte et Guy-Lussac étant admise) est

$$\frac{dP}{P} - 500\,\frac{L\,dT}{T^2} = 0.$$

La formule de l'équilibre isotherme des systèmes gazeux précédemment admise, appliquée à un semblable système, donne pour condition d'équilibre, dans le cas où la composition du liquide reste invariable et où celle de la vapeur seule change,

$$n\,\frac{dp}{p} + n'\,\frac{dp'}{p'} - 500\,\frac{L\,dT}{T^2} = 0,$$

n et n' étant le nombre de molécules qui se condensent simultanément pour un changement de volume effectué à température constante, c'est-à-dire le nombre de molécules existant dans un même volume du mélange liquide. La chaleur latente L peut être écrite, en appelant L_1 la chaleur latente du premier liquide, L_2 celle du second et λ la chaleur dégagée par le mélange de n et n' molécules des deux liquides,

$$L = nL_1 + n'L_2 + \lambda,$$

ce qui donne

$$n\,\frac{dp}{p} + n'\,\frac{dp'}{p'} - 500\,\frac{nL_1 + n'L_2 + \lambda}{T^2}\,dT = 0,$$

équation s'appliquant seulement dans le cas où la composition du liquide reste invariable; pour compléter la formule, il faut tenir compte de cette variation; le plus simple serait de demander la loi à l'expérimentation directe. A défaut de documents sur ce sujet, on peut faire les hypothèses suivantes assez plausibles. Appelons P et P' les tensions maxima de vapeur des deux liquides purs; ce sont les limites vers lesquelles tendent p et p' quand la proportion de l'un ou de l'autre des liquides tend vers zéro. Il semble, d'autre part, assez naturel que p et p' dépendent de la chaleur de dissolution mutuelle des deux liquides λ. Ces diverses conditions sont satisfaites par la relation

$$p^n \cdot p'^{n'} = P^n \cdot P'^{n'} \cdot \Phi(\lambda),$$

à la condition que $\Phi(\lambda)$ tende vers l'unité quand n ou n' tendent vers zéro. Cette condition serait remplie par une fonction exponentielle telle que A^λ, attendu que λ tend vers zéro en même temps que n ou n'.

Cette équation peut encore s'écrire

$$n \log p + n' \log p' = n \log P + n' \log P' + \varphi(\lambda),$$

ou, en tenant compte de la relation connue des tensions de vapeur,

$$\left.\begin{aligned} & n\frac{dp}{p} + n'\frac{dp'}{p'} + dn \log p \\ & \quad + dn' \log p' - 500 \int \frac{dn\,L + dn'\,L'_2}{T^2}\,dT + d\varphi(\lambda) \end{aligned}\right\} = \text{constante.}$$

Cette équation, ajoutée à celle donnée plus haut, en mettant en évidence les différentielles totales, donne

$$\left.\begin{aligned} & d(n \log p) + d(n' \log p') - 500\,d\left(n \int \frac{L}{T^2}\,dT\right) \\ & \quad - 500\,d\left(n' \int \frac{L^2}{T^2}\,dT\right) - \frac{500\,\lambda\,dT}{T^2} + d\varphi(\lambda) \end{aligned}\right\} = \text{constante.}$$

Cette équation doit être intégrable, ce qui exige que

l'expression

$$500\,\frac{\lambda\,dT}{T^2} + d\varphi(\lambda)$$

soit une différentielle exacte.

Mais λ s'annule avec n et n' et, d'autre part, doit varier avec T; on peut, dans une première approximation, mettre cette expression sous la forme

$$\lambda = 500\,f(T)\,n^a n'^b.$$

Pour que l'équation d'équilibre soit homogène, il faut que λ soit du premier degré en n et n', ce qui exige que $\int(T)$ renferme en dénominateur le volume du liquide à la puissance $a+b-1$. On doit alors avoir, pour que l'expression soit une différentielle exacte,

$$\varphi(\lambda) = +500\,n^a n'^b \int \frac{f(T)}{T^2},$$

ce qui donne finalement pour la formule générale d'équilibre :

$$\left.\begin{aligned} \log p^n p'^{n'} - 500\,n \int \frac{L_1\,dT}{T^2} - 500\,n' \int \frac{L_2\,dT}{T^2} \\ - 500\,n^a n'^b \int \frac{f(T)}{T^2} \end{aligned}\right\} = \text{constante},$$

ou, en faisant disparaître les chaleurs latentes de volatilisation et les remplaçant par les tensions maxima, ce qui est plus commode pour les applications :

$$\log\left(\frac{p}{P}\right)^n \left(\frac{p'}{P'}\right)^{n'} - 500\,n^a n'^b \int \frac{f(T)}{T^2} = 0.$$

Si l'on se proposait de soumettre cette formule au contrôle de l'expérience, on pourrait commencer par supposer $a = b = 1$ et $f(T) = K$. On ne compliquerait la formule que si besoin était.

J'ai laissé en évidence dans cette formule n et n', deux

quantités variables, mais il ne faut pas oublier qu'elles ne représentent à elles deux qu'une seule variable indépendante, attendu qu'elles sont reliées par la relation

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1.$$

en négligeant le changement de volume qui accompagne la dissolution mutuelle des deux liquides. Dans cette formule N et N' sont les nombres de molécules des liquides purs qui occuperaient le même volume que le mélange des $n + n'$ molécules. Nous pouvons poser :

$$n = xN,$$
$$n' = (1 - x)N'.$$

Substituons dans l'équation en prenant le cas simple où $a = b = 1$, et ordonnons par rapport aux puissances de x :

$$\left.\begin{array}{l} x^2\left[NN'\int\frac{F(T)}{T^2}\right] + x\left[N\log\frac{p}{P} - N'\log\frac{p'}{P'} + NN'\int\frac{F(T)}{T^2}\right] \\ \qquad\qquad + N'\log\frac{p'}{P'} \end{array}\right\} = 0.$$

Cette équation montre que, si l'on fixe T, p, p', il pourra, dans certains cas, y avoir deux valeurs de x correspondant à l'état d'équilibre, mais cela n'aura pas lieu dans tous les cas; cela dépend des valeurs des coefficients de l'équation du second degré. Il faut que les deux racines soient positives et inférieures à l'unité. Les deux mélanges correspondant à chacune de ces valeurs de x pourront rester au contact à l'état d'équilibre. C'est l'explication de ce fait assez curieux qu'un mélange de deux liquides peut se séparer en deux couches de composition différente à certaines températures; tel est le cas de la solution de nicotine dans l'eau, qui se sépare vers 100° en deux couches distinctes renfermant toutes deux de l'eau et de la nicotine. C'est seulement à partir d'une certaine valeur de la température, que l'équation

ci-dessus donne deux racines comprises entre 0 et 1 et que, par suite, deux liquides différents peuvent émettre une vapeur identique, condition nécessaire pour qu'ils puissent subsister au contact.

CHAPITRE IX.

ÉQUILIBRE ISOTHERME DES SYSTÈMES LIQUIDES.

Nous n'avons jusqu'ici considéré à propos de l'équilibre indifférent que les changements de condensation résultant des variations de la pression extérieure. Mais, dans ces systèmes, on peut faire subir aux corps dissous des changements de condensation, de concentration, qui ne se manifestent par aucun changement de pression, et auxquels il semble, par suite, difficile d'appliquer les principes de la thermodynamique.

Je crois qu'il est utile, avant d'aborder ce sujet, de résumer brièvement l'état actuel de nos connaissances sur la nature des dissolutions, beaucoup d'idées erronées circulant encore à ce sujet.

De la nature de la dissolution. — Une *dissolution* est un mélange absolument *homogène*, c'est-à-dire identique en tous ses points et dans toutes les directions. Le premier de ces caractères établit la distinction avec les mélanges mécaniques (matières pulvérulentes, émulsion), et le second caractère avec les mélanges isomorphes cristallins.

La distinction habituelle entre corps dissolvant et corps dissous est tout à fait inexacte ; la tendance naturelle que nous avons à faire cette distinction provient de ce que nous considérons surtout des dissolutions aqueuses, qui, à la température ordinaire, se présentent sous le même

état physique que l'eau, et ne peuvent, par suite, laisser séparer à l'état solide que les sels dissous. Mais, au-dessous de zéro, il est aussi facile de séparer l'eau solide que le sel ; on peut aussi bien avoir une solution saturée de glace que de sel, les deux corps en présence jouent évidemment le même rôle dans ce cas. Il en est encore de même pour les dissolutions mutuelles des liquides à toute température.

Les dissolutions ne sont pas nécessairement liquides. Les verres sont, par leur homogénéité, les phénomènes de saturation et de sursaturation (dévitrification) qu'ils présentent, de véritables dissolutions. Nous avons eu, M. Mallard et moi, l'occasion d'observer ces faits avec les verres d'acide borique d'une façon plus nette qu'on n'avait encore pu le faire. Il est très facile avec la chaux d'obtenir à volonté des verres saturés d'acide borique ou de borate de chaux qui laissent déposer l'un ou l'autre de ces corps. Certains alliages métalliques, certains mélanges de glace et sels, à point de fusion minimum, doivent, par leur solidification, donner des corps présentant un certain nombre de caractères communs avec les verres et les dissolutions. Ils se distinguent des mélanges isomorphes par leur absence de cristallisation apparente.

Un des caractères les plus importants de la dissolution est la *saturation*. Deux corps à une même température ne sont généralement pas miscibles en toute proportion ; si en présence d'une petite quantité d'eau on met un grand excès d'un sel, il se formera une dissolution qui restera au contact du sel non dissous. On dit que cette dissolution est saturée. Pour un même sel, le coefficient de solubilité à saturation varie généralement avec la température. Il peut également varier à température constante avec l'état sous lequel se trouve le sel solide mis à dissoudre. Ainsi, les deux variétés dimorphes d'un même corps, la variété prismatique et la variété rhomboédrique

de l'azotate de potasse, n'ont pas, à la température ordinaire, les même coefficients de solubilité. Il en est encore de même pour les différents hydrates d'un même sel; ainsi le sulfate de chaux combiné à $0^{éq},5$ d'eau est cinq fois plus soluble que le sulfate combiné à 2 éq. d'eau. Des différences semblables s'observent pour les différents hydrates du sulfate de soude. La saturation est donc un phénomène d'équilibre qui nécessite, pour être défini, la présence au contact de deux états opposés d'un même système. Parler de dissolution saline saturée quand il n'y a pas de sel au contact de la dissolution est un mot vide de sens, attendu qu'il y a autant de saturations distinctes que d'états différents sous lequel chacun des corps des mélanges peut se séparer de leur dissolution mutuelle. L'habitude très répandue de considérer la saturation comme un état défini à une température donnée est aussi fautive que celle qui consiste à attribuer à une vapeur une tension de saturation sans préciser le corps au contact duquel elle se forme. La tension de vapeur saturée de l'eau n'est pas la même au contact de l'eau liquide, de la glace, d'une dissolution saline, d'un hydrate effleuri.

Lorsqu'un corps solide est dissous dans l'eau, on peut se demander si la totalité de l'eau dans laquelle il est dilué joue ou non le même rôle vis-à-vis de ce corps. Dans un hydrate solide, par exemple, on peut établir parfois une division bien nette dans l'eau d'hydratation (phosphates, borates, etc.). Une partie de l'eau dite de *constitution* ne s'en va qu'à une température élevée, et ne peut être enlevée au corps sans altérer toutes ses propriétés, modifier profondément sa constitution; l'autre, dite de *cristallisation*, peut être perdue ou reprise avec la plus grande facilité; sa disparition ne modifie pas les réactions chimiques du corps considéré. De même, dans une dissolution, il est à peu près

démontré que, dans certains cas, une partie de l'eau reste à l'état de combinaison chimique avec le corps dissous, tandis que l'autre semble être à l'état de simple mélange. L'idée qui se présente la première est de supposer qu'à une température donnée le sel est au même état d'hydratation dans la dissolution que dans les cristaux obtenus par évaporation à cette température. Ainsi, à la température ordinaire, le sulfate de soude dissous serait combiné à dix équivalents d'eau, tandis qu'il serait anhydre au-dessus de 33 degrés. Mais cette hypothèse, assez séduisante, est immédiatement combattue par ce fait qu'une même dissolution de sulfate de soude peut indifféremment laisser cristalliser du sulfate à 10HO, à 7HO, ou anhydre, suivant la nature des germes cristallins que l'on y introduit. Il ne peut donc y avoir aucune relation nécessaire entre la composition d'un sel cristallisé et celle de sa dissolution. En fait, les seuls cas où l'on puisse établir avec certitude l'existence d'hydrates stables dans les dissolutions sont ceux où ces dernières se forment en partant des sels anhydres avec un dégagement considérable de chaleur, et présentent des points d'ébullition très élevés, comme cela a lieu avec le chlorure de zinc, le chlorure de calcium, la potasse, la soude, etc. Dans la majeure partie des cas, au contraire, les sels dissous sont vraisemblablement à l'état anhydre; cela résulte très nettement des expériences de Wüllner sur les tensions de vapeurs des dissolutions.

Les sels doubles donnent lieu à des observations analogues ; toutes les fois que leur formation correspond à un faible dégagement de chaleur, ce qui est le cas le plus fréquent, ils paraissent être complètement dissociés dans la dissolution entre leurs deux sels constituants. Le sel double ne prend naissance qu'en se séparant du liquide. Ces faits ont été établis par les expériences de M. Raoult sur la congélation des dissolutions salines. Les sels

doubles formés avec un grand dégagement de chaleur, comme les cyanures doubles, certains hyposulfites doubles, sont les seuls qui existent inaltérés dans leur dissolution. L'existence de sels doubles stables en dissolution se manifeste très nettement lorsqu'un des sels constituants est naturellement insoluble comme le chlorure d'argent, le chlorure cuivreux; leur dissolution dans les chlorures alcalins démontre l'existence de combinaisons multiples stables en présence de l'eau.

Ces considérations sur la nature des dissolutions doivent s'étendre aux alliages métalliques; mais sur ce sujet, les expériences sont plus difficiles et font à peu près complètement défaut. On ne peut raisonner que par analogie; les phénomènes sont d'ailleurs compliqués encore par l'isomorphisme d'un grand nombre de métaux entre eux; au lieu de se séparer du liquide par refroidissement sous forme de combinaisons à proportions définies comme le font les hydrates salins, ils doivent laisser déposer des mélanges isomorphes dont la composition varie avec celle du liquide non encore solidifié.

Ces quelques généralités rappelées, voyons maintenant par quel procédé on peut aborder l'étude de l'équilibre dans les systèmes dissous; les deux principes de la thermodynamique ne sont plus directement applicables à ces cas. Pour traiter cette question, j'aurai recours à l'artifice suivant : je considère une masse gazeuse à l'état d'équilibre au contact d'un liquide; chaque gaz ou vapeur va se dissoudre suivant sa loi de solubilité propre pour donner, d'après la loi générale d'équivalence, un système dissous également à l'état d'équilibre. La loi d'équilibre du système gazeux connue, il sera possible d'en déduire celle du système dissous à l'aide des lois de solubilité. Malheureusement, celles-ci ne sont qu'imparfaitement connues, surtout dans le cas des mélanges. Elles ne pour-

ront donc conduire qu'à des résultats seulement approchés.

Dissolution des corps solides. — Nous appliquerons d'abord cette méthode à l'étude des lois de la solubilité des corps solides. Soit un corps solide volatil comme l'iode et en même temps soluble dans l'eau. Considérons le système triple en équilibre :

Iode solide — Dissolution saturée — Vapeur d'iode.

La loi des tensions de vapeur donne :

$$\frac{dP}{P} - 500\,\frac{L_1\,dT}{T^2} = 0.$$

Les lois de la dissolution des gaz étendues aux vapeurs

$$\frac{dP}{P} - \frac{dC}{C} - 500\,\frac{L_2\,dT}{T^2} = 0.$$

Retranchant membre à membre

$$\frac{dC}{C} - 500\,\frac{(L_1 - L_2)}{T^2}\,dT = 0;$$

où $L_1 - L_2$ n'est autre que la chaleur L de dissolution du sel, et C la condensation, qui est proportionnelle au coefficient de solubilité. On a donc

$$\frac{dC}{C} - 500\,\frac{L\,dT}{T^2} = 0.$$

Si l'on admettait que le gaz, au lieu de suivre la loi de Henry, c'est-à-dire à température constante

$$P = KC,$$

suivait une loi plus compliquée,

$$P = KC^i,$$

on aurait la formule

$$i\,\frac{dC}{C} - 500\,\frac{L\,dT}{T^2} = 0.$$

Cette hypothèse est indispensable, comme nous le ver-

rons plus loin, pour mettre d'accord, dans tous les cas, les faits et la théorie.

La chaleur latente de dissolution L est celle de dissolution d'une molécule du composé dans une dissolution de ce corps étant très près de la saturation ; cela résulte de la méthode de calcul suivie. Il faut remarquer que cette quantité L diffère généralement beaucoup de la chaleur de dissolution en liqueur étendue, la seule que l'on ait déterminée jusqu'ici pour un nombre un peu considérable de sels ; elle peut même être de signe contraire, c'est le cas du chlorure cuivrique, dont la dissolution en liqueur étendue dégage de la chaleur, tandis qu'elle en absorbe en liqueur concentrée.

Le raisonnement fait plus haut suppose que le corps est volatil à la température ordinaire, ou encore qu'il possède une tension de dissociation sensible comme l'hydrate de chlore. Mais les lois de la solubilité sont évidemment générales et indépendantes de ce que le dissolvant est plus ou moins volatil que le corps considéré. La formule établie dans un cas particulier doit s'appliquer dans la généralité. On peut du reste arriver à cette formule en partant de lois expérimentales tout autres que celles de la solubilité des gaz ; j'y suis arrivé en effet pour la première fois en prenant comme point de départ la loi de Wüllner sur les tensions de vapeur. Depuis, M. van T'Hoff en a donné une autre démonstration en s'appuyant sur les lois de l'osmose des dissolutions.

La méthode suivie ici ne permet pas de déterminer si le coefficient i diffère de l'unité pour les corps non volatils et encore moins, dans ce cas, de calculer sa valeur. Si l'on établit la même formule en partant de la loi de Wüllner, comme je l'avais fait tout d'abord, on voit ainsi que le coefficient i est égal au coefficient de la formule de Wüllner, qui représente la diminution proportionnelle de la tension de vapeur résultant de la dissolu-

tion d'une molécule du corps. Il existe, en réalité, un procédé plus simple pour calculer i, qui a été indiqué par M. van T'Hoff depuis la publication de mes premières recherches. Remarquant que toutes les dissolutions qui ont le même point de congélation ont la même tension de vapeur, il a montré que la valeur de i pouvait se calculer en partant des points de congélation, dont la détermination est plus facile et plus précise que celle des tensions de vapeur. Cette valeur est proportionnelle à la grandeur de Δ, que M. Raoult a appelée abaissement moléculaire moyen du point de congélation. Pour les corps gazeux qui suivent la loi de Henry et pour lesquels, par suite, la valeur de i est l'unité, on trouve que la valeur de Δ est 19. Pour les autres corps, on a d'une façon générale

$$i = \frac{\Delta}{19}.$$

Mais Δ varie un peu avec la concentration ; il en est donc de même pour i. En calculant pour i une valeur déterminée, il faut se rappeler qu'elle ne saurait rigoureusement être employée que pour des dissolutions de même concentration que celles sur lesquelles on a mesuré Δ.

Je donne dans le tableau suivant les valeurs du coefficient i, calculées d'après les expériences de M. Raoult qui se rapportent à des dissolutions renfermant environ un équivalent par litre. Je ne donne que la première décimale, cette détermination me paraissant suffisamment précise pour une grandeur qui n'est pas rigoureusement invariable. Les formules des corps sont écrites dans la notation en équivalents $H = 1^{gr}$ et $O = 8^{gr}$. Il ne faut pas oublier dans l'emploi de ces nombres que la chaleur de dissolution L doit être rapportée au même poids de matière que celui représenté par les formules ci-dessous auxquelles se rapporte la valeur de i.

Valeur de i.

ACIDES	BASES	SELS D'ACIDES — MONOBASIQUES	SELS D'ACIDES — POLYBASIQUES	i
C^2O^4 — H^2S^2 — S^2O^4 — Se^2O^4, SO^4, HO — SeO^4, HO — AzO^3, HO, $AzO^3, 3HO$ — $BoO^3, 3HO$ — $C^2H^2O^4$, $C^4H^4O^4$ — $C^8H^6O^{12}$ — $C^{12}H^8O^{18}$.		$(PbO, BaO)AzO^5$, Hg^2Cl^2, — Hg^2Cy^2.	$(AgO, ZnO, CuO)^2(S^2O^6, Cr^2O^6)$.	1,0
PhO^5, HO — $AzO^5, 3HO$ — IO^5, HO, $SiFl^2$, HFl — $C^4H^2O^6$.		BaO, ClO^5 — CaO, AzO^5, $(Al^{2/3}, Fe^{2/3}Cr^{2/3})Cl(Al^{2/3}O, Fe^{2/3}O, Cr^{2/3}O)AzO^5$	$2PbO(C^4H^3O^2)^2$.	1,2
	$(Ba, Sr, Ca)O, HO$.	$(Ba, Sr, Mg, Ca)(Cl, I)$.	$2NaO, PhO^5$ — $NaO, 2HO(PhO^5C^{12}H^5O^{11})$, KO, Cr^2O^6.	1,3
		$KO(ClO^5, Mn^2O^7)$ — $NaO, C^4H^3O^3$ — Am, AzO^5 — KCy — KS, CyS — Pt^2Cl^4.	$NaO, 2HO, 2BoO^3, Aq$.	1,7
	KO, HO.	NaO, AzO^5 — $KO, C^4H^3O^3$, $(K, Am)Cl$ — KI^2.		1,8
AzO^5, HO — ClO^5, HO — HCl.	$(Na, Li)O, HO$.	$(Na, Li)Cl$ — $K(Br, I)$, KO, C^2HO^3 — KS, HS.	$(2NaO, 2AzH^4O.KOHO)S^2O^6$ — NaO, HO, S^2O^4 $2NaO, HO, PhO^5$	1,9
ClO^7, HO — HBr — HI.			$2KO(S^2O^6, Cr^2O^6)$ — $2NaO, S^4O^4$.	2,0
$PhO^5, 3HO$.			$2(KO, NaO)C^2O^4$ — $2NaO, HO, PhO^3$.	2,2
			$2NaOW^2O^6$ — $2(Al^2O^3, Fe^2O^3, Cr^2O^3)3S^2O^6$	2,4
		$SnCl^2$.	$C^4K^2O^8$ — $3NaO(PhO^5, C^{12}H^5O^{11})$, $K^4Fe^2Cy^6$ — $K^3Fe^2Cy^6$.	2,5

Pour vérifier l'exactitude de la formule de solubilité en y introduisant les valeurs des coefficients i donnés ci-dessus, il faut s'adresser de préférence à des sels peu solubles, tous les raisonnements et calculs ci-dessus s'appliquant à des solutions étendues. J'avais commencé ce travail de vérification quand a paru le travail de M. van T'Hoff auquel je me suis déjà reporté plusieurs fois. Il contient le tableau suivant, qui confirme l'exactitude de la formule d'une façon beaucoup plus complète qu'on n'aurait pu l'espérer. On peut le voir en comparant les chaleurs de dissolution mesurées directement avec celles qui ont été calculées au moyen de la formule d'après les courbes de solubilité :

CORPS	FORMULES	TEMPÉRATURES	SOLUBILITÉ	i	L calculé	L trouvé
Acide oxalique.	$C^4H^2O^8$.	0 10	5,2 8	1,25	8,2	8,5
Bichromate de potasse.	KO, Cr^2O^6.	0 10	4,6 7,4	1,18	8,65	8,5
Hydrate de baryte . . .	BaO, Aq.	0 10	1,5 2,22	1,34	8,1	7,6
Hydrate de chaux . . .	CaO, HO.	15,6 54,4	0,129 0,103	1,30	—1,4	—1,4
Azotate de baryte. . . .	BaO, AzO^5.	0 9	5,2 8,5	1,10	4,4	4,7
Chlorure mercurique. .	Hg^2Cl^2.	10 50	6,57 11,84	1,11	3	3
Chlorate de potasse . .	KO, ClO^5.	0 15,37	3,3 6,03	1,78	11	10
Acide borique.	$BoO^3, 3HO$.	0 12	1,947 2,92	1,11	5,8	5,6
Borax.	$NaO, 2HO, 2BoO^3$	0 10	2,83 4,63	1,78	13,7	12,9

Forme des courbes de solubilité. — La formule générale $i\frac{dC}{C} - \frac{1}{AR}\frac{LdT}{T^2} = 0$ rend immédiatement compte des formes singulières et restées inexpliquées jusqu'ici qu'affectent les courbes de solubilité.

Elle montre d'abord, d'accord en cela avec la loi de l'opposition de la réaction et de l'action, que la solubilité croît, décroît ou reste stationnaire avec la température suivant que la chaleur de dissolution est positive, négative ou nulle. Je ne reviendrai pas sur ce sujet, que j'ai déjà traité plus haut.

Pour étudier de plus près la forme des courbes, prenons la dérivée seconde, dont dépend la grandeur et le signe du rayon de courbure; on trouve, en négligeant le terme $\frac{2}{T}$ et supposant i égal à l'unité :

$$\frac{d^2C}{dT^2} = \frac{dC}{dT}\left(\frac{1}{L}\frac{dL}{dT} + \frac{500L}{T^2}\right)$$

C'est donc un produit de deux facteurs dont le premier $\frac{dC}{dT}$ s'annule en changeant de signe en même temps que L, le second se compose de deux termes de signe contraire, car l'expérience montre que pour tous les corps connus $\frac{dL}{dT}$ est négatif. Les valeurs de ces deux termes varient avec la nature du corps et la température; les limites extrêmes dans les sels étudiés jusqu'ici sont :

$$\text{pour } 500\frac{L}{T^2}, \text{ de } 0 \text{ à } 0{,}1,$$

$$\text{pour } \frac{1}{L}\frac{dL}{dT}, \text{ de } \infty \text{ à } 0{,}001.$$

Il en résulte que, suivant le cas, le second facteur sera positif, nul ou négatif. Il en sera donc de même pour le produit des deux; il en résultera des variations correspondantes pour le rayon de courbure qui donnera une courbe concave, convexe, ou présentant un point d'inflexion.

Discutons la courbe de solubilité de $-\infty$ à $+\infty$ pour un sel fictif quelconque se dissolvant en absorbant une quantité assez considérable de chaleur à la température

prise comme point de départ, et partons d'une température où le cofficient de solubilité C soit encore infiniment petit.

La formule

$$\frac{dC}{dT} = C \cdot \frac{500 \cdot L}{T^2}$$

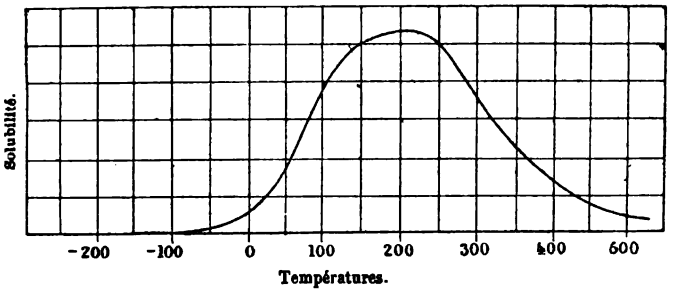
montre que l'inclinaison de la tangente sera infiniment petite au début, et la formule

$$\frac{d^2C}{dT^2} = \frac{dC}{dT}\left(\frac{1}{L}\frac{dL}{dT} + \frac{500 \cdot L}{T^2}\right)$$

montre que le rayon de courbure sera infiniment grand et positif. La courbe sera donc asymptote à l'axe des x. En faisant croître la température, C et $\frac{dC}{dT}$ augmentent, mais $\frac{d^2C}{dT^2}$ diminue par suite de la diminution de L qui fait tendre la parenthèse vers 0. Le rayon de courbure passe par un minimum, puis il recommence à croître pour devenir infini pour une certaine valeur de L qui annule la parenthèse; il change ensuite de signe. La courbe présente donc là un point d'inflexion, de part et d'autre duquel elle possède sur une certaine longueur une allure sensiblement rectiligne. T continuant à croître, L finit par s'annuler, et en même temps $\frac{dC}{dT}$; la solubilité passe par un maximum et la courbe de solubilité présente une tangente horizontale. Le rayon de courbure ne devient pas infini parce qu'en même temps que $\frac{dC}{dT}$ s'annule, le terme $\frac{1}{L}\frac{dL}{dT}$ devient infini, de telle sorte que le produit reste fini. Après ce maximum $\frac{dC}{dT}$ change de signe, mais il n'en est pas de même pour $\frac{d^2C}{dT^2}$. En

continuant cette discussion on retrouverait un second point d'inflexion et une seconde branche asymptote à l'axe des x. De telle sorte que la forme théorique normale d'une courbe de solubilité serait la suivante :

Courbe théorique de solubilité.



Il n'existe pas de corps dont la courbe de solubilité reproduise dans son ensemble la courbe théorique dessinée ci-dessus; cela tient à ce que l'intervalle de température le plus considérable dans lequel nous ayons déterminé jusqu'ici des solubilités est de 200°; depuis —20° jusqu'à + 180°. Et il faudrait peut-être un intervalle de 1000° pour avoir la courbe complète. Chaque corps ne donne qu'un fragment de la courbe; mais, pour un choix convenable, il est facile de trouver des corps différents dont les courbes réunies bout à bout reproduisent assez bien la forme théorique.

Le début de la courbe, la portion asymptotique à grand rayon de courbure, est fourni par certains sels de potasse peu solubles, tels que le bitartrate.

La portion à rayon de courbure minimum s'observe dans un certain nombre de sels dont la dissolution absorbe une grande quantité de chaleur, comme l'azotate et le chlorate de potasse, ou certains sels très hydratés: le sulfate, le carbonate, le borate de soude.

Le point d'inflexion est donné par les sels très nombreux dont les courbes de solubilité semblent être recti-

lignes. Ce ne sont pas réellement des droites, car en prolongeant par l'expérience ces courbes, on trouve vers les basses températures une convexité naissante tournée vers l'axe des abscisses, c'est le cas du chlorure de sodium ; et en les prolongeant vers les températures élevées on a, au contraire, une concavité. Le fait a été reconnu par M. Coppet (*) pour le chlorure de potassium ; ce savant cite cette particularité comme un fait étrange, contraire aux analogies connues. Cela augmente la valeur de cette vérification de la théorie, elle ne résulte certainement pas d'une idée préconçue, d'une interprétation forcée des expériences.

Le maximum de solubilité s'observe d'une façon très nette pour le sulfate de chaux à la température prévue de chaleur de dissolution nulle.

Le point d'inflexion descendant, compris entre une concavité et une convexité, est très nettement accusé sur la courbe de solubilité de l'hydrate de chaux dressée par M. Lamy (**).

Enfin, la dernière branche asymptotique est donnée par certains sels de chaux et de baryte peu solubles, notamment les carbonates, sulfates.

L'équation de la courbe de solubilité étant de la même forme que celle des tensions de vapeur, il semble que ces deux courbes devraient présenter des analogies plus nombreuses qu'elles ne le font. Cette divergence tient à ce que, tandis que les variations des chaleurs latentes sont du même ordre de grandeur dans les deux phénomènes, les valeurs absolues de ces chaleurs latentes, très variables d'un corps à l'autre pour la dissolution, sont au contraire sensiblement les mêmes pour la volatilisation de tous les corps qui ont des points d'ébullition

(*) Coppet, *Ann. de phys. et chim.*, 5e série, t. XXX, p. 411.
(**) Lamy, *Ann. de phys. et chim.*, 5e série, t. XIV, p. 145.

voisins. Les courbes de dissolution se rapprochent par leur forme générale de celles des tensions de vapeur seulement pour les corps qui ont une chaleur de dissolution considérable comme l'azotate de potasse.

J'ai admis implicitement dans les raisonnements faits plus haut que le coefficient de variation de la chaleur latente de dissolution était constant ou peu s'en faut, comme cela doit être si cette variation ne dépend que du jeu des chaleurs spécifiques. Si, pour une raison ou pour une autre, ce coefficient venait à varier lui-même d'une façon rapide, il en résulterait des perturbations dans la courbe de solubilité sur lesquelles je reviendrai à propos des équilibres complexes (page 329).

Équilibres dans les dissolutions. — Soit, par exemple, la loi de partage des acides et des bases entre deux sels neutres. En admettant comme précédemment la fiction que tous les sels sont volatils, nous aurons pour la loi d'équilibre entre leurs vapeurs :

$$\log \frac{p^n p'^{n'} \ldots}{p''^{n''} p'''^{n'''}} + 500 \int \frac{L' dT}{T^2} = \text{constante.}$$

D'autre part, la formule de dissolution de chaque vapeur donnera, en multipliant chaque terme par n et ajoutant :

$$\sum \log p^n - \sum \log C^{n'} + 500 \sum \int \frac{L_1 dT}{T^2} = \text{constante},$$

puis retranchant ces deux équations membre à membre :

$$\log \frac{C^{n'} C'^{n'}}{C''^{n''} C'''^{n'''}} + 500 \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante};$$

C étant le nombre d'équivalents contenus dans l'unité de volume de la dissolution; L est la chaleur latente de réaction des n, n'... équivalents des corps dissous, pour une transformation altérant infiniment peu l'état du système; c'est-à-dire que l'on suppose dans le liquide en

expérience un nombre de molécules de chaque corps qui soit un multiple infiniment grand de n, n', etc...

Dans le cas où l'eau n'intervient pas seulement comme dissolvant, mais joue un rôle chimique comme dans la décomposition des sels dissous, elle figure par sa concentration ou condensation propre C comme les autres corps. Mais, pratiquement, on peut se dispenser d'en tenir compte et considérer le logarithme de sa concentration comme une constante qui se confond avec la constante d'intégration du second membre. C'est qu'en effet, tandis que la concentration d'un sel peut, pratiquement, être soumise à des variations allant de 1 à 1.000 et même beaucoup plus, celle de l'eau ne peut guère varier, sauf de rares exceptions, de plus de 0,1, c'est-à-dire 10.000 fois moins. On ne commet donc, en la négligeant, qu'une erreur insignifiante en présence des incertitudes de la formule qui a été établie en s'aidant d'une loi de solubilité des vapeurs très contestable.

Voyons dans quelles limites les conséquences que l'on peut déduire de cette formule, sont vérifiées par l'expérience. En premier lieu, l'équilibre isotherme est donné par une formule exponentielle :

$$\frac{C^n C'^{n'}}{C''^{n''}} = \text{constante.}$$

On sait que les expériences de M. Schlœsing sur la dissociation du bicarbonate de chaux en liqueur étendue vérifient cette formule d'une façon en quelque sorte mathématique. Ce sont ces expériences qui ont été le point de départ de toutes les tentatives faites pour arriver par des considérations théoriques à établir de semblables formules exponentielles. Dans ces derniers temps, M. Engel (*) a repris ces recherches et a montré que la même formule représentait encore les résultats de l'expé-

(*) Engel, *C. r.*, 1885, t. CI, p. 949.

rience pour des concentrations dix fois plus fortes que celles pour lesquelles elle avait été établie par M. Schlœsing. C'est là une vérification très importante de la loi en question, car il est bien rare qu'une formule empirique continue à s'appliquer quand on veut l'étendre par extrapolation en dehors des limites pour lesquelles elle a été calculée. On peut donc dire que pour les dissolutions étendues la formule exponentielle est rigoureusement exacte, au moins pour des liqueurs suffisamment étendues.

Sulfate de mercure. — J'ai cherché si, pour des sels très solubles, une loi semblable s'appliquerait encore. Mes expériences ont porté sur la décomposition par l'eau du sulfate de mercure. Le tableau suivant reproduit les résultats de mes expériences ; dans une dernière colonne je donne la valeur de la fonction

$$\frac{C^n}{C'^{n'}}$$

calculée en prenant les coefficients les plus convenables.

Décomposition du sulfate de mercure.

A la température de 13°.

Nombre d'équivalents de			Produit
SO^3 libre dans 10 litres. C	HgO, SO^3 dans 1 litre. C'	HO libre et combinée.	$\frac{C^{1,58}}{C'}$
7,52	3,18	1.100	29,5
8,80	3,88		28,7
9,70	4,70		29,2
11,5	5,92		30,5
14,2	8,90	1.090	28,7
17,2	12,90		26,8
17,5	13,0		27,0
21,0	18,0		38,2
24,0	20,2	1.080	26,0
	à la température de 100°.		
9,50	1,80		61,0
15,75	3,85		77,0
30,0	13,85		49,0

On voit que la formule s'applique encore avec une assez grande approximation, surtout si l'on tient compte de ce fait que la variation de concentration de l'eau, dans ces expériences, a été complètement négligée. Cette variation ne dépasse guère d'ailleurs 2 p. 100.

Le tableau qui précède montre qu'à chaque température le produit $C^{1,58} C'^{-1}$ est sensiblement constant, puisque, pour des variations de la teneur de la liqueur en sulfate de mercure variant dans le rapport de 1 à 7, le produit ne varie que de 1 à 1,15 à la température de 13°. On voit, de plus, que les variations du produit ne suivent aucune loi régulière, ce qui permet de les imputer aux erreurs d'expériences.

Enfin, comme dernière conséquence qualitative de la formule d'équilibre isotherme, les exposants de concentration devraient être indépendants de la température. Mes expériences sur le sulfate de mercure aux températures de 13° et de 100° montrent qu'il semble bien en être ainsi.

Mais il faut ajouter que cette dernière remarque ne peut être qu'approchée, car la chaleur latente n'étant pas seulement fonction de la température, mais aussi de la concentration, il faut, pour que l'équation différentielle soit intégrable, que l'équation d'équilibre isotherme renferme un terme fonction de la température.

On peut se proposer de soumettre à des vérifications numériques cette formule de l'équilibre isotherme dans le cas où l'on connaît i; je citerai quelques-uns d'entre eux pour lesquels cette application a déjà été faite par M. van T'Hoff, sous une forme un peu différente.

Sulfates insolubles et carbonates alcalins. — 1° Expériences de MM. Guldberg et Waage sur la décomposition limitée du sulfate de baryte par le carbonate de potasse :

$$BaO, SO^3 + KO, CO^2 \rightleftarrows BaO, CO^2 + KO, SO^3.$$

Le carbonate de baryte et le sulfate de baryte inso-

lubles existent dans la dissolution à saturation, c'est-à-dire à concentration constante, ils ne figurent donc pas dans l'équation d'équilibre qui se réduit à :

$$\frac{C'^{1,1}}{C_{,}^{1}} = K \quad \text{pour} \quad \frac{CO^2, KO}{SO^3, KO}.$$

Cette équation montre tout d'abord que le rapport $\frac{C}{C_{,}}$ est sensiblement constant, puisque les exposants sont presque les mêmes. Il n'a varié, en effet, que de 3,8 à 4,7 pour des concentrations ayant varié dans le rapport de 1 à 4. En tenant compte de la différence des exposants, on arrive aux résultats contenus dans le tableau suivant :

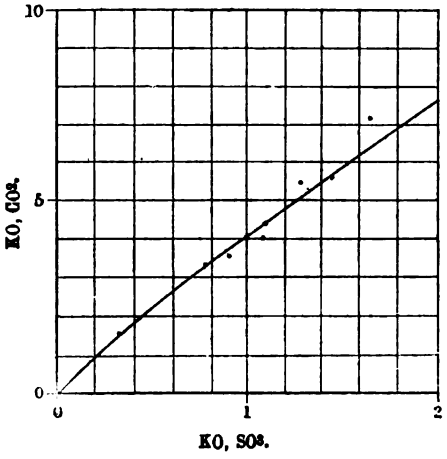
C est le nombre d'équivalents KO, CO^2 par litre,
$C_{,}$ — KO, SO^3 —

Décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de potasse.

$\frac{KO, CO^2}{C}$ observé	$\frac{KO, SO^3}{C_{,}}$ observé	$\frac{KO, SO^3}{C_{,}}$ calculé
1,64	0,35	0,36
3,20	0,79	0,75
3,60	0,90	0,89
4	1	
4,4	1,1	1,1
5,5	1,32	1,42
5,56	1,44	1,43
7,1	1,65	1,87

L'accord est très satisfaisant, étant donné surtout que l'on applique à des solutions assez concentrées, une formule établie dans le cas de liqueurs étendues. La courbe ci-après résume les résultats du tableau précédent.

Action de KO, CO^2 sur BaO, SO^3.



Action des acides sur les sulfures. — 2° Expériences de M. Ostwald sur la décomposition du sulfure de zinc par les acides :

$$SO^3Aq + ZnS = ZnSO^3 + HS,$$
$$HCl + ZnS = ZnCl + HS;$$

ici les corps solubles sont au nombre de trois, le sulfure de zinc seul étant insoluble, l'équation d'équilibre est :

$$\frac{C^{1,0}}{C_{\prime}^{0,5}C_{\prime\prime}^{0,5}} = K \quad \text{pour} \quad \frac{SO^3Aq}{ZnO, SO^3 + HS}.$$

D'après les conditions de l'expérience, les concentrations de ZnO, SO^3 et HS sont identiques, parce qu'il n'y a pas de sulfate de zinc dans la liqueur acide initiale, même au contact du sulfure. Par conséquent on a :

$$C_{\prime} = C_{\prime\prime},$$

et, par suite :

$$\frac{C}{C''} = K.$$

Le tableau ci-dessous donne la comparaison de l'expérience et du calcul :

$\frac{SO^3, HO}{C}$ observé	$\frac{HS}{C_{,}}$ observé	$\frac{HS}{C_{,}}$ calculé
0,500	1,190	1,200
0,250	0,592	0.600
0,125	0,300	
0,062	0,155	0,150

L'accord est absolu.

Pour l'attaque par HCl on aurait de même :

$$\frac{C^{1,9}}{C_{,}^{0,5} C_{,,}^{1,3}} = K \quad \text{pour} \quad \frac{HCl}{ZnCl + HS},$$

ou en remarquant que $C_{,} = C_{,,}$

$$\frac{C^{1,1}}{C_{,}} = K,$$

ce qui conduit à dresser le tableau suivant :

$\frac{HCl}{C}$ observé	$\frac{HS}{C_{,}}$ observé	$\frac{HS}{C_{,}}$ calculé
1	0,0411	0,0315
0,5	0,0190	0,0185
0,250	0,00864	
0,125	0,00396	0,00403

L'accord existe encore entre la théorie et l'expérience tout en étant un peu moins satisfaisant, surtout pour la première expérience.

Arrivons maintenant à l'influence de la variation de température. La formule montre tout d'abord que, conformément au principe de l'opposition de la réaction à l'action, le sens de la déformation dépend du signe de la chaleur latente. Mes expériences sur le sulfate de mer-

cure et le chlorure d'antimoine confirment pleinement ces prévisions. La décomposition endothermique du sulfate de mercure croît par l'élévation de température; la décomposition exothermique du chlorure d'antimoine croît par un abaissement de température. L'expérience se fait très simplement en prenant une dissolution à l'état d'équilibre et parfaitement limpide. On voit un nouveau précipité se former en chauffant ou refroidissant la liqueur, suivant le cas.

L'équation pour le système liquide étant semblable à celle du système gazeux, nous devons retrouver les mêmes particularités dans la forme générale des courbes d'équilibre. J'ai montré à propos de la dissociation du bromhydrate d'amylène que, comme conséquence de la forme logarithmique des équations, l'intervalle dans lequel se produisait la majeure partie de la dissociation était assez resserré et l'était d'autant plus que la chaleur latente de réaction était plus considérable. Le même fait s'observe dans la dissociation des systèmes dissous, notamment des hydrates salins. Je citerai, par exemple, les hydrates du chlorure de cobalt, du chlorure cuivrique. Les changements de la coloration et de toutes les autres propriétés de la dissolution qui résultent des variations de la concentration ou de la température indiquent bien nettement que ces sels existent à différents états d'hydratation dans la liqueur. Dans le cas du chlorure de cuivre au moins ces changements sont accompagnés d'un dégagement de chaleur énorme. Il en résulte que la dissociation de l'hydrate le plus élevé doit devenir à peu près complète dans un intervalle de température très resserré. J'ai reconnu que cet intervalle n'est, en effet, que de 20°, comptés depuis le moment où la coloration bleue du premier hydrate commence à se modifier, jusqu'au moment où la coloration verte du second hydrate devient invariable.

Les éléments manquent actuellement pour tenter des vérifications numériques relatives à cette influence de la température; on ne connaît pas, en général, les chaleurs latentes de réaction dans les conditions de concentration correspondant à l'état d'équilibre. Et dans les systèmes liquides il n'est pas possible, comme dans les systèmes gazeux, de négliger l'influence de la concentration sur les chaleurs latentes. Il n'y a qu'un cas où cette chaleur latente soit facile à déterminer, c'est lorsqu'elle est nulle. Une simple expérience qualitative suffit pour le reconnaître. Dans ce cas, l'équilibre n'est pas influencé par les variations de température. Cette valeur exceptionnelle des chaleurs latentes de réaction se rencontre beaucoup plus fréquemment qu'on ne pourrait le penser; il suffit de citer toutes les doubles décompositions des sels neutres s'effectuant en liqueur étendue sans former de sels doubles, ni donner de précipités. C'est une propriété générale des sels neutres bien connue, qui est désignée habituellement sous le nom de thermo-neutralité des sels. Il en est de même encore pour les acides de même force; le partage de la base entre les deux acides doit être indépendant de la température. C'est bien là, en effet, le résultat des expériences de M. Thomsen.

CHAPITRE X.

ÉQUILIBRES COMPLEXES.

Je n'ai étudié jusqu'ici que les équilibres simples, c'est à-dire ceux dans lesquels le système considéré n'existe simultanément que sous deux états différents. Mais il peut arriver que le même système puisse exister sous trois états différents et même plus. Je citerai par exemple l'eau, qui peut exister sous la forme *solide*, *liquide* ou

gazeuse. Quelles sont les lois spéciales de ces équilibres complexes ?

Il y a deux cas bien distincts à considérer : celui dans lequel les trois états du système sont juxtaposés sans mélange et celui dans lequel il y a des mélanges plus ou moins complets.

Systèmes hétérogènes. — Étudions d'abord le premier cas. Comme exemple, on peut citer les trois états de l'eau et de tous les corps en général, la dissolution des sels qui peuvent exister à plusieurs états d'hydratation, etc... Il faut pour qu'il y ait équilibre, d'après la loi d'équivalence formulée plus haut, que chaque corps soit isolément en équilibre avec les deux autres. Si nous considérons des conditions de pression, de concentration telles que cet équilibre ait lieu, il est facile de voir que l'on ne peut faire varier ces facteurs sans détruire l'équilibre. Prenons par exemple le cas de la vapeur d'eau, les deux équations d'équilibre avec l'eau et la glace sont :

$$\log p - 500 \int \frac{L\,dT}{T^2} = K,$$

$$\log p - 500 \int \frac{L'\,dT}{T^2} = K',$$

La valeur de p est la même dans les deux équations au point d'équilibre ; en retranchant membre à membre on a :

$$500 \int \frac{L - L'}{T^2}\,dT = K - K',$$

qui montre que la valeur de T, pour laquelle il y a équilibre, est entièrement déterminée. Par suite toute modification de la température actuelle détruit l'équilibre triple. C'est là un résultat bien connu sur lequel je n'insisterai pas. Pour qu'il en soit autrement et qu'une infinité de températures soient compatibles avec l'état d'équilibre, il faudrait que $L = L'$; alors l'équation se réduirait à

$$0 = 0 ;$$

mais on ne connaît pas de corps pour lesquels la chaleur de fusion soit nulle.

Le même raisonnement montrerait que, dans la dissolution des sels à pression constante, il n'y a qu'une seule température pour laquelle l'équilibre entre les différents hydrates du même sel soit possible.

Lors donc qu'on modifie la température, l'équilibre triple ne peut subsister; il faut de toute nécessité que l'un des trois corps disparaisse pour que le système puisse rester en équilibre, mais peu importe celui qui disparaît, l'équilibre devient de nouveau possible. Il y a donc indétermination dans la direction de transformation du système triple; suivant les cas, ce sera l'un ou l'autre des trois systèmes doubles possibles qui prendra naissance. Par exemple, en refroidissant au-dessous de zéro le système triple : *glace*, *eau*, *vapeur*, il pourra se produire le système *glace-vapeur*, c'est le cas normal qui se réalise quand on ne prend aucune précaution spéciale; le système *eau en surfusion-vapeur*, pourra être obtenu en enlevant du système triple la glace et en continuant le refroidissement lentement dans des vases de petites dimensions. Enfin, le système *glace-eau* sera obtenu en plaçant le système triple dans un vase résistant ou le volume accordé à la vapeur soit nul; le gonflement accompagnant la formation de la glace remplira le vase, et à partir de ce moment, les pressions qui se développeront par la réaction des parois du vase maintiendront le système double en équilibre.

Mais ces divers systèmes n'ont pas le même degré de stabilité. Le système le plus condensé, celui où il n'existe ni vapeur, ni corps dissous, n'est évidemment possible que si on n'offre pas au corps dilaté le volume nécessaire pour se former. Parmi les deux systèmes contenant le corps à l'état de vapeur ou de corps dissous, il y en a un qui est plus stable que l'autre, c'est celui dans lequel

la tension de vapeur, le coefficient de solubilité, sont les plus petits; c'est-à-dire celui dans lequel la quantité d'énergie mécanique devenue libre par le fait de la réaction d'équilibre est minimum.

Si nous reprenons les équations d'équilibre *eau-vapeur* et *glace-vapeur* au point d'équilibre triple:

$$\text{Eau} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \frac{dp}{dT} = p \cdot 500 \frac{L}{T^2},$$

$$\text{Glace} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \frac{dp'}{dT} = p \cdot 500 \frac{L + L'}{T^2},$$

en appelant L la chaleur de vaporisation de l'eau et L' la chaleur de fusion de la glace.

Le coefficient angulaire $\frac{dp'}{dT}$ de la tangente à la courbe de la glace est plus grand que celui de l'eau; ils sont dans le rapport des chaleurs latentes de vaporisation :

$$\frac{\frac{dp'}{dT}}{\frac{dp}{dT}} = \frac{L + L'}{L}.$$

Il en résulte que la courbe de la glace passe en dessous de celle de l'eau aux températures inférieures à zéro, tandis qu'elle passe au-dessus aux températures supérieures. Le système stable au-dessous de zéro est donc *glace-vapeur* et au-dessus de zéro *eau-vapeur*.

La vérification directe de ces différences de tension de vapeur de l'eau et de la glace établies d'une façon certaine par la théorie ne peut pas être vérifiée directement par l'expérience; les grandeurs qui entrent en jeu sont à peine des dixièmes de millimètre, c'est-à-dire inférieures aux limites de précision que comportent de semblables observations. La faiblesse de l'écart des pressions tient, d'une part, à ce que la tension de la vapeur au point triple est très faible, environ 4 millimètres, et, d'autre part, que la chaleur de fusion de la glace est très faible par rapport à celle de volatilisation de l'eau dont elle n'est

que les 0,15. Mais il était probable que parmi les phénomènes d'équilibre triple semblable on en trouverait qui se prêteraient mieux à l'expérimentation directe.

Hydrate de chlore. — J'ai réussi, en effet, avec l'hydrate de chlore, qui présente toutes les conditions désirables pour rendre les expériences faciles. Sa tension de dissociation à zéro est relativement considérable ; elle est de 240 millimètres, c'est-à-dire 80 fois plus considérable que la tension de vapeur d'eau et sa chaleur latente de dissociation varie du simple au triple suivant que l'eau s'élimine à l'état solide ou à l'état de glace. J'ai trouvé pour la chaleur de combinaison du chlore et de l'eau liquide 17 calories. L'équation d'équilibre, en négligeant les variations de L dans le petit intervalle de température qu'embrassent les expériences, est :

$$\log p + 500\,\frac{17}{T} = \text{constante.}$$

L'équation relative au cas où l'eau s'élimine à l'état de glace, s'obtient en diminuant L de huit fois la chaleur latente de fusion de H^2O^2 solide, soit $11^{cal},2$, ce qui donne, pour L', 6 calories :

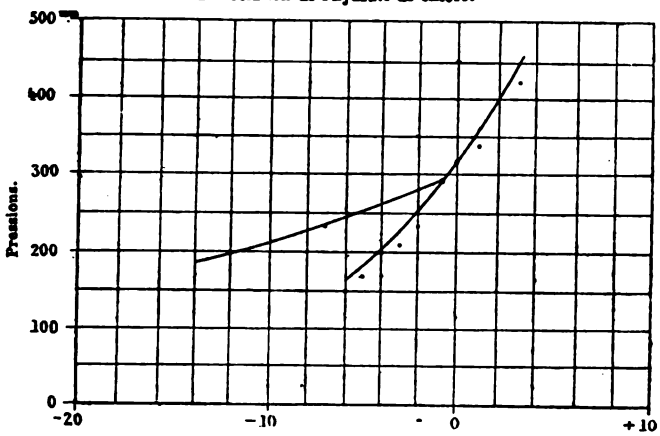
$$\log p + 500\,\frac{6}{T} = \text{constante.}$$

Ces formules peuvent se déduire de la formule générale dont je me suis servi précédemment dans le cas où l'eau était supposée s'éliminer à l'état de vapeur. Il suffit d'en retrancher huit fois l'équation relative aux tensions de la vapeur d'eau. On ne doit pas oublier que dans les deux formules ci-dessus la constante d'intégration varie avec la nature de la dissolution considérée, cela résulte des variations correspondantes que présente la constante de l'équation des tensions de la vapeur d'eau. Il serait impossible sans cela d'obtenir une équation des tensions du chlore où ne figurent pas les tensions de la vapeur d'eau.

Dans mes expériences, le point triple, qui est celui de congélation de la dissolution de chlore mouillant les cristaux, correspondait à la température de —1°. Cette eau tenait une petite quantité d'acide chlorhydrique qui la rendait nettement acide et a suffi pour abaisser son point de congélation un peu plus que ne l'aurait fait la présence du chlore seul. La présence de cet acide chlorhydrique était due à ce que, pour éviter avec certitude la présence d'air qui aurait faussé toutes les mesures de tension, j'ai employé le chlore tel qu'il sortait de l'appareil producteur sans le laver. A cette température la tension du chlore p commune aux deux courbes, a été de 290 millimètres. Le tableau suivant donne la comparaison du calcul et de l'expérience jusqu'à —6°, température la plus basse à laquelle il a été possible de maintenir l'eau en surfusion. On n'est même arrivé à une température aussi basse qu'en employant l'eau sous forme d'humidité imbibant un papier filtre; les orifices capillaires où elle est logée permettent de la maintenir beaucoup plus facilement à cet état hors d'équilibre.

TEMPÉRATURES	PRESSIONS			
	EAU LIQUIDE		EAU SOLIDE	
θ	Observé	Calculé	Observé	Calculé
+ 3	420	458		
+ 1	340	364		
— 0	320	325		
— 1	290		290	
— 2	230	259		
— 3	210	233		
— 3,5	»	»	262	266
— 4	205	206		
— 5	146	183		
— 6	153	164		
— 7	»	»	230	236
—14	»	»	175	185

Dissociation de l'hydrate de chlore.



Je n'ai considéré jusqu'ici qu'un cas simple, celui où il n'y a qu'un seul corps volatil; des considérations analogues peuvent être étendues au cas de plusieurs corps volatils; seulement la discussion est un peu plus embrouillée parce que la présence dans la formule d'un nombre de variables supérieur à deux, ne permet plus de représenter par une courbe visible aux yeux la loi d'équilibre. Supposons, par exemple, deux corps gazeux et un corps solide, tel serait le cas de la dissociation d'un sel ammoniacal, qui, dans l'intervalle de température considéré, pourrait éprouver une transformation telle qu'un changement dimorphique. On aurait alors deux surfaces se coupant suivant une ligne commune qui serait pratiquement une isotherme. C'est elle qui serait l'équivalent du point triple. En augmentant le nombre des variables, on voit sans peine comment la discussion doit être poursuivie.

Supposons maintenant que le corps qui éprouve le changement d'état au point triple ne soit plus le corps solide

ou liquide, mais l'un des gaz qui se condenserait parce que sa vapeur acquiert une tension égale à sa tension maxima; par exemple dans l'équilibre de la vapeur d'eau et de l'hydrogène en présence du fer. L'équation, dans ce cas, est :

$$\log \frac{p}{p'} - 500 \int \frac{L\,dT}{T^2} = \text{constante},$$

qui renferme trois variables indépendantes et représente par conséquent une surface. Supposons que la tension de la valeur d'eau p' arrive à égaler sa tension maxima qui est définie par l'équation

$$\log p' - 500 \int \frac{L'\,dT}{T^2} = \text{constante}.$$

L'eau se condensera et, à partir de ce moment, la tension de la vapeur p' ne sera plus arbitraire, étant définie par l'équation ci-dessus. Ajoutant membre à membre les deux équations :

$$\log p - 500 \int \frac{L + L'}{T^2}\,dT = \text{constante}.$$

L'équation d'équilibre se réduit alors à une simple courbe; elle est d'ailleurs comprise tout entière dans la surface générale d'équilibre. De telle sorte que, dans ces cas, la discontinuité résultant du changement d'état de la vapeur d'eau se manifeste par la limitation brusque de la partie utile de la surface d'équilibre.

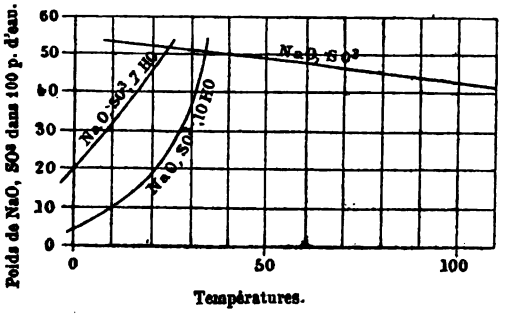
Solubilité des hydrates salins. — Nous retrouverons dans les systèmes liquides exactement les mêmes particularités puisque les équations d'équilibre sont de forme identique. Prenons la dissolution des sels

$$i \log C - 500 \int \frac{L\,dT}{T^2} = \text{constante},$$

un changement brusque dans la valeur de la chaleur de dissolution du sel résultant d'une modification dimor-

phique, d'un changement d'hydratation, de la fusion, amènera certainement un changement brusque dans l'inclinaison de la courbe de solubilité, ou plus exactement chaque variété de sel aura une courbe de solubilité distincte et ces courbes se couperont au point de transformation mutuelle des variétés différentes de sel. L'angle des tangentes aux deux courbes en ce point dépendra de la différence des chaleurs de dissolution. Cette existence, pour un même sel, de plusieurs courbes de solubilité se coupant à angle vif a été signalée depuis longtemps par Loewel dans le sulfate de soude et le carbonate de soude. Il a montré que les courbes du sulfate anhydre et du sulfate à dix molécules ne se raccordaient pas, mais se rencontraient sous un angle très net et se prolongeaient au delà de leur point d'intersection situé à 33 degrés. Il a réussi à déterminer la solubilité du sulfate à dix molécules d'eau jusqu'à 35°,5 et celle du sulfate anhydre jusqu'à 17 degrés. Il a reconnu aussi l'existence d'une troisième courbe de solubilité relative à un nouvel hydrate : le sulfate à sept molécules. Je reproduis ci-dessous la courbe résumant les expériences de Lœwel sur ce sujet :

Solubilité du sulfate de soude d'après Lœwel.



Les chimistes n'ont généralement pas accordé à ces expériences importantes l'attention qu'elles méritaient. Pendant longtemps on ne s'est pas préoccupé de l'in-

fluence du changement d'hydratation sur la solubilité des sels; dans ces dernières années seulement, M. Coppet (*) a signalé la même discontinuité dans les courbes de solubilité du bromure et de l'iodure de sodium. Mais il s'en faut encore beaucoup que les chimistes acceptent la nécessité absolue d'un changement brusque de la direction des courbes de solubilité correspondant à tout changement brusque dans la nature du sel. Je rappellerai à ce propos la discussion que j'ai eue (**) avec MM. Chancel et Parmentier au sujet de la solubilité de l'isobutyrate de chaux. Je ne reviendrai pas sur ce sujet, ces savants ne s'étant pas décidés à publier les chiffres bruts de leurs expériences. M. Étard (***), dans un travail important sur la solubilité des sels, a conclu également de ses recherches que les changements d'hydratation des sels n'amenaient que des variations progressives dans l'allure des courbes de solubilité. Il admet que celles-ci peuvent être considérées comme formées de segments de droites se raccordant par des arcs de cercle. Mais la plupart des sels étudiés par M. Étard se prêtent mal à démontrer l'existence ou la non-existence des raccords anguleux des courbes; l'angle des tangentes est généralement trop petit pour pouvoir se manifester au milieu des causes d'erreurs que présente la détermination des coefficients de solubilité surtout au voisinage des points de transformation; il est très difficile souvent de savoir lequel des deux hydrates se trouve au contact de la liqueur, ou même si les deux ne s'y trouvent pas à la fois. La vérification de la théorie ne peut être faite que sur les sels dont les hydrates successifs présentent des écarts considérables dans le nombre de leurs équivalents d'eau,

(*) Coppet, *Ann. de phys. et chim.*, 3e série, t. XLIX, p. 32.
(**) *C. r.*, t. CIV, p. 679.
(***) *C. r.*, t. XCVIII, p. 992, 1276, 1432.

comme le fait le sulfate de soude. Pour tous ceux-ci, la loi en question est hors de discussion, on est donc en droit de l'étendre aux sels pour lesquels les changements de direction sont plus faibles et ne peuvent être mis en évidence par l'expérience directe.

Il serait intéressant de vérifier cette conséquence de la formule, qu'au point de transformation le rapport des tangentes est égal au rapport des chaleurs de dissolution

$$\frac{\frac{dC}{dT}}{\frac{dC'}{dT}} = \frac{L}{L'}.$$

Lorsqu'on suit pour un même sel, à des températures croissantes, les changements brusques de direction de la courbe accompagnant les transformations du sel, la théorie veut que la rotation brusque de la tangente à la courbe se fasse toujours dans le sens du mouvement des aiguilles d'une montre. Cela résulte de ce que toutes les transformations réversibles produites par une élévation de température (changement d'hydratation, etc.) sont nécessairement accompagnées d'une absorption de chaleur. Ces prévisions sont conformes à l'expérience dans tous les cas étudiés jusqu'ici.

Lorsque l'on part d'un point triple, la direction que prend l'équilibre est indéterminée; il peut suivre l'une ou l'autre des deux courbes de solubilité. Mais comme pour la tension de vapeur, l'équilibre le plus stable correspond au système dans lequel le coefficient de solubilité est le moindre. Si donc on se place à une température inférieure à celle correspondant à un point triple, le sel dont la chaleur de dissolution est la plus grande sera le plus soluble, mais sa dissolution ne sera pas très stable et pourra laisser cristalliser l'hydrate suivant dont la chaleur de dissolution et la solubilité sont moindres. L'expérience est très nette avec le sulfate de soude anhydre,

le gypse déshydraté; mis au contact de l'eau, ces sels donnent une dissolution plus concentrée que celle du sel hydraté, qui laisse bientôt précipiter ce dernier. C'est ce que l'on appelle vulgairement une solution *sursaturée;* ce n'est en réalité qu'une dissolution saturée du sel pris sous un état qui n'est pas le plus stable dans les conditions considérées. J'ai montré ailleurs le rôle important de ces phénomènes de sursaturation dans la cristallisation des précipités amorphes, dans le durcissement des mortiers (*). Ils interviennent d'une façon exactement semblable dans les cristallisations produites avec l'intervention des agents minéralisateurs. Un système hors d'équilibre placé au contact d'un dissolvant ou d'un volatilisant convenable s'y diffusera en quantité assez considérable pour pouvoir s'en précipiter sous forme cristallisée, si cet état est le plus stable dans les conditions de l'expérience, et possède par suite un coefficient moindre de solubilité.

Décomposition des sels par l'eau. — Comme exemple un peu plus compliqué d'équilibre complexe dans les dissolutions, je citerai la décomposition par l'eau du chlorure d'antimoine. Celle-ci peut se faire de deux façons différentes en donnant l'un ou l'autre des oxychlorures :

$$SbO^2Cl \quad \text{et} \quad Sb^2O^3Cl.$$

L'équation d'équilibre relative à la formule de chacun de ces précipités représente une surface distincte d'équilibre. L'intersection de ces deux surfaces est une ligne suivant laquelle les deux oxychlorures se trouvent en équilibre au contact des mêmes liqueurs. A la température ordinaire, la composition de la dissolution de transition est, d'après mes expériences :

(*) *Ann. des mines*, mai-juin 1887.

HCl	70gr
$SbCl^3$	9
HO.	963
	1.042gr = 1 litre.

Les portions de ces surfaces situées au delà de la ligne d'intersection correspondent encore à un état d'équilibre qu'il est possible de réaliser, mais seulement d'une façon passagère.

On obtient alors des liqueurs sursaturées qui restent d'abord limpides, mais laissent précipiter au bout d'un temps plus ou moins long l'oxychlorure supérieur. Pour réaliser l'expérience, on procède de la façon suivante : dans une dissolution concentrée de chlorure d'antimoine on ajoute peu à peu de l'eau en agitant vivement. Chaque goutte d'eau donne un précipité blanc de l'oxychlorure inférieur qui se redissout bientôt. En continuant ainsi, on obtient une liqueur limpide ou laiteuse dont l'état d'équilibre correspond à la formation de l'oxychlorure Sb^2O^5Cl. En l'abandonnant à elle-même ou même en l'agitant vivement, elle se prend en masse avec formation d'oxychlorure SbO^2Cl. La précipitation de ce dernier composé n'est limitée aux fortes concentrations que par une quantité d'acide chlorhydrique libre dans la liqueur bien plus considérable.

Formation des précipités. — Il y a une catégorie d'équilibres complexes dans les dissolutions qui présente une grande importance, ce sont les équilibres qui se rattachent à la formation des précipités; ceux-ci amènent dans les équilibres des modifications spéciales dont les lois sont connues sous le nom de lois de Berthollet. Deux sels solubles mêlés ensemble donnent généralement lieu à un échange partiel des acides et des bases; il se produit un certain état d'équilibre qui varie avec la température, la concentration des liqueurs, suivant les lois établies plus haut. Cette variation est progressive et gé-

néralement très lente, sinon nulle, tant qu'il ne se forme aucun précipité, parce que les doubles décompositions entre sels dissous ne donnent *généralement* lieu à aucun dégagement de chaleur, à aucune variation du nombre total de molécules. Tel sera le cas de la double décomposition du sulfate de soude et du chlorure de calcium en liqueurs étendues. Mais en augmentant la concentration, il arrivera un moment où l'un des sels atteindra sa limite de solubilité et commencera à se précipiter. A partir de ce point, la loi d'équilibre éprouvera une variation brusque dans son allure, comme cela arrive au point triple. L'augmentation de la concentration totale n'amènera plus d'augmentation correspondante de la concentration du sel insoluble qui demeure invariable; pour que l'équilibre subsiste, il faut, à partir de ce moment, que la concentration du second sel, se formant en même temps que le sel insoluble, augmente beaucoup plus rapidement. Le coefficient de transformation, qui jusque-là était resté à peu près invariable, se met à croitre d'une façon continue. La réaction d'abord simplement limitée devient de plus en plus complète. En reprenant l'exemple cité plus haut du sulfate de soude et du chlorure de calcium, le simple partage qui se produit en liqueur étendue se rapproche de plus en plus d'une réaction complète une fois que le sulfate de chaux commence à se précipiter.

Deux sels de bases et d'acides différents mis en présence dans une dissolution donnent généralement lieu à un partage qui obéit à la relation

$$\log \frac{C^{ni} C'^{n'i'}}{C''^{n''i''} C'''^{n'''i'''}} - 500 \int \frac{L\,dT}{T^2} = \text{constante},$$

qui montre qu'à température constante, le logarithme de la fonction de concentration doit être constant. Prenons le cas où $ni = n'i' = \ldots = 1$, ce qui a l'avantage de simpli-

fier le langage sans rien changer à la généralité de la discussion. Nous aurons alors

$$\frac{C \cdot C'}{C'' \cdot C'''} C''' = K \text{ (constante)}.$$

Je vais passer rapidement en revue les différentes conséquences qui découlent de cette formule dans les conditions les plus habituelles des doubles décompositions salines.

Si les sels C et C′ sont mis en présence à équivalents égaux, l'équation se réduit à

$$\frac{C}{C''} = \sqrt{K}.$$

C'est-à-dire qu'en augmentant progressivement la quantité des sels du système initial, il se produit constamment une nouvelle double décomposition de façon à maintenir constant le rapport des deux états opposés du système.

En continuant ainsi, il arrivera un moment où l'un des sels atteindra sa limite de solubilité, soit C‴ par exemple, dont j'appelerai S la concentration à saturation. On aura, à partir de ce moment, à température constante

$$\frac{C}{C''} = K \frac{S}{C}.$$

Le rapport de $\frac{C}{C''}$ ira donc en diminuant à mesure que C ira en augmentant. Le coefficient de partage constant jusque-là ira en diminuant ; la transformation du premier système dans le second deviendra de plus en plus complète par le fait de l'insolubilité d'un des corps du second système. C'est en cela que consistent les lois de Berthollet ; l'insolubilité d'un des corps ne rend pas la transformation, qui serait naturellement limitée, absolument complète ; elle la rend seulement plus complète et d'autant plus :

1° Que le coefficient de partage K est plus petit;

2° Que le coefficient de solubilité S du sel précipité est plus petit.

On ne tient généralement pas compte dans l'application des lois de Berthollet de l'influence de la grandeur de ce coefficient de partage propre aux sels dissous. Si on ne le fait entrer en ligne de compte, on ne peut s'expliquer comment des sels également insolubles tels que le sulfate de baryte et de plomb, ne peuvent pas être employés indifféremment à la précipitation de l'acide sulfurique. On peut encore moins s'expliquer les exceptions complètes que présentent ces lois, exceptions qui se rencontrent surtout dans les déplacements mutuels des acides. Ainsi l'acide carbonique ne précipite pas d'une dissolution de chlorure de calcium le carbonate de chaux, l'acide oxalique ne précipite que très incomplètement l'oxalate de chaux, malgré la solubilité infiniment faible de ces deux sels. Cela tient à ce que dans ce cas le coefficient K est énorme et par suite le produit KS peut prendre une valeur encore notable malgré la faible valeur de S. S'il en est ainsi, si le partage dépend en grande partie de la valeur de K, il semblerait que les lois de Berthollet soient complètement illusoires. En réalité, elles ont une valeur très grande et sont d'une application fréquente parce que K, le coefficient de partage diffère peu de l'unité dans la majeure partie des cas. Sa grandeur dépend principalement, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Berthelot, de celle de la chaleur de réaction L. Elle prend des valeurs finies se rapprochant de l'unité, quand L tend vers zéro. Or cette valeur particulière de L est beaucoup moins exceptionnelle qu'on ne serait tenté de le croire, car d'après la loi de la thermo-neutralité saline, elle se trouve réalisée dans les doubles décompositions *simples* de tous les sels neutres, c'est-à-dire dans celles où il ne se produit ni sels doubles, ni dissociation notable

des sels en présence. Dans l'action des acides sur les sels, la chaleur de déplacement n'est que plus rarement nulle; aussi les lois de Berthollet semblent-elles souvent en défaut. On ne doit les employer que dans les déplacements mutuels des acides, dont la chaleur de saturation est la même. Ces particularités n'avaient pas échappé à Berthollet, qui avait bien spécifié que ses lois ne s'appliquaient qu'aux doubles décomposition des sels neutres, ou aux déplacements mutuels soit des acides, soit des bases de même force, expression un peu vague, qui a été précisée par M. Berthelot au moyen de la considération des chaleurs de saturation par les bases. Ce n'est que postérieurement que l'on a donné à ces lois une généralité qu'elles ne comportaient pas.

Si au lieu d'un sel du système final, c'était un sel du système initial qui arrivait à sa limite de solubilité, la transformation deviendrait de moins en moins complète à mesure qu'on augmenterait la quantité des deux sels introduits dans la dissolution. C'est évidemment le cas inverse du précédent.

L'influence des variations de température sur la grandeur du coefficient de partage K est sensiblement nulle toutes les fois que la chaleur de réaction L est très petite, c'est-à-dire dans tous les cas où les lois de Berthollet sont applicables. Néanmoins l'influence des variations de température joue un rôle considérable dans les applications des lois de Berthollet, parce qu'elle intervient en modifiant la solubilité relative des divers corps en présence. Il pourra arriver, en effet, suivant que l'on opère à froid ou à chaud, que ce sera un sel de l'un ou l'autre groupe qui arrivera à sa limite de solubilité le premier; par suite, le sens dans lequel la réaction tendra à devenir plus complète, sera renversé. C'est ce qui se passe dans le traitement Balard des eaux-mères des

marais salants. Le système complexe dissous :

$$NaCl - NaO, SO^3 - MgCl - MgO, SO^3,$$

donne par évaporation à la température ambiante :

$$MgO, SO^3 + NaCl,$$

tandis qu'au-dessous de zéro il se forme exclusivement :

$$NaO, SO^3 + MgCl.$$

Cela résulte de l'inégale variation de solubilité des deux sulfates avec la température. Le sulfate de soude complètement insoluble aux basses températures se précipite quand on refroidit le mélange ; en évaporant à la température ordinaire, c'est le sulfate de magnésie qui se dépose le premier.

Il pourra arriver au contraire qu'en changeant la température, la solubilité moindre passe d'un sel à l'autre du même état du système. On pourra, dans ce cas, utiliser ces différences d'insolubilité pour rendre la réaction absolument complète par des alternatives de précipitation à chaud et à froid qui permettront d'éliminer celui des sels qui s'est accumulé dans la dissolution et s'oppose par sa présence à ce que la réaction devienne totale. Ce cas est réalisé par la double décomposition de l'azotate de soude et du chlorure de potassium. A chaud, il se dépose du chlorure de sodium et à froid de l'azotate de potasse.

Une fois que l'un des sels a commencé à se précipiter, si l'on continue à augmenter la concentration, sans changer la température, un second sel pourra atteindre à son tour sa limite de solubilité et la loi d'équilibre subira de nouveau une variation brusque. Le second sel qui se précipitera pourra appartenir soit au même système que le premier, soit au système opposé.

Supposons d'abord qu'il appartient au même système :

à partir de ce moment, la valeur de C'' et C''' demeure invariable, il en est de même pour C et C'. C'est-à-dire que si l'on ajoute des quantités croissantes de sels du premier système, ils se transformeront intégralement en sels du second système, qui se précipiteront au fur et à mesure. C'est ainsi qu'en évaporant une dissolution à équivalents égaux de chlorure de magnésium et de sulfate de soude, on obtient un mélange de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium rigoureusement exempt des sels introduits primitivement dans la dissolution.

Si, au contraire, les deux sels arrivés à saturation appartiennent au système opposé, le rapport de concentration des deux autres sels $\frac{C}{C'}$ demeure constant. Ce cas se présente, par exemple, dans l'action du sulfate de potasse sur le carbonate de baryte. Les expériences de MM. Guldberg et Waage ont montré, en effet, que le rapport était constant et égal à 4 :

$$\frac{C(KO, CO^2)}{C''(KO, SO^3)} = 4,$$

C'est encore ce qui arriverait dans la préparation de l'azotate de potasse si l'on continuait l'évaporation à chaud jusqu'au moment où le chlorure de potassium commencerait à se précipiter. A partir de ce moment, le rapport $\frac{KO, AzO^5}{NaO, AzO^5}$ deviendrait constant.

J'ai considéré jusqu'ici le cas simple où le système initial mis en expérience consistait en un mélange de deux sels pris à équivalents égaux. Mais la formule donnée plus haut est indépendante de cette hypothèse :

$$\frac{C \cdot C'}{C'' \cdot C'''} = K.$$

Partons d'un mélange à équivalents égaux et ajou-

tons un excès de l'un des sels de façon à faire croitre C'. L'équilibre sera nécessairement altéré, une nouvelle quantité du système initial sera transformée, et C diminuera. Si nous accroissons alors la concentration générale du système par évaporation ou autrement, l'altération des conditions d'équilibres résultant de l'excès de C', de l'action de masse de ce corps, pourra faire que le premier corps qui atteindra sa limite de solubilité ne sera plus le même que si l'on n'avait pas ajouté un excès de C' ; le nouvel équilibre qui se substituera au premier sera donc aussi différent. Le sens dans lequel la réaction tendra à devenir la plus complète pourra n'être pas le même que primitivement. C'est ainsi que dans le système :

$$NaO, SO^3 — NaO, CO^2 — BaO, SO^3 — BaO, CO^2,$$

la présence d'un excès de carbonate de soude, en diminuant la concentration du sulfate de baryte pour augmenter celle du carbonate, pourra faire que ce dernier sel arrive à saturation le premier. On obtiendra alors, par le procédé bien connu de Dulong, la décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de soude. Cette réaction que l'on présente souvent comme une exception aux lois de Berthollet en est, au contraire, une confirmation éclatante.

Il faut se rappeler, du reste, dans toute cette discussion, que les solubilités des sels dans les dissolutions salines plus ou moins concentrées sont beaucoup plus faibles que dans l'eau pure, et que leurs rapports ne restent pas nécessairement les mêmes.

Systèmes homogènes. *Vaporisation des sels d'AzH^3.* — Arrivons maintenant au second cas des équilibres complexes ; celui où plusieurs des états opposés du système peuvent être mêlés ; tel est le cas de la va-

porisation du chlorhydrate d'ammoniaque déjà cité. Je rappelle les trois équilibres simultanés qui sont en présence :

(1) AzH^4Cl (sol.) $= AzH^4Cl$ (vap.),
(2) AzH^4Cl (sol.) $= AzH^3 + HCl$,
(3) AzH^4Cl (vap.) $= AzH^3 + HCl$.

La généralisation de la loi d'équivalence nous a conduits à admettre que la tension de vapeur du système complexe était égale à la somme des tensions de vapeur des deux systèmes simples (1) et (2) supposés isolés. Voyons si cette conséquence peut s'accorder avec les lois d'équilibres établies jusqu'ici.

Soit L la chaleur latente de vaporisation d'une molécule de AzH^4Cl (vap.); L_1 la chaleur latente de vaporisation d'une molécule de mélange ($AzH^3 + HCl$). Soient P et P_1 les pressions de chacun de ces systèmes gazeux; n et n_1 le nombre de molécules de chacun de ces systèmes existants actuellement, et m le nombre de molécules de ($AzH^3 + HCl$) produites par la dissociation d'une molécule de AzH^4Cl.

Les lois des tensions de vapeur des systèmes simples (1) et (2) et du système complexe sont :

$$\frac{dP}{P} - 500\int \frac{L\,dT}{T^2} = 0,$$

$$\frac{dP_1}{P_1} - 500\int \frac{L_1\,dT}{T^2} = 0,$$

$$n\frac{dP}{P} + n_1\frac{dP_1}{P_1} - 500\int \frac{nL + n_1L_1}{T^2}\,dT = 0.$$

La loi d'équilibre du système simple gazeux (3), en remarquant que la chaleur de dissociation du système gazeux $= L - mL_1$, donne :

$$\frac{dP}{P} - m\frac{dP_1}{P_1} - 500\,\frac{L - mL_1}{T^2}\,dT = 0.$$

Il est bien évident que les valeurs de P et P_1, satisfaisant

aux deux premières équations, satisfont aussi aux deux autres. L'hypothèse énoncée plus haut n'entraîne donc aucune contradiction. Mais, néanmoins, elle ne résulte pas nécessairement des équations générales de l'équilibre.

On peut se proposer de chercher si ces équations n'entraînent pas, entre la tension de vapeur du système simple et celle du mélange, certaine relation nécessaire, qui comprendrait l'égalité comme cas particulier. En appelant p et p_1, les pressions dans les deux systèmes mélangés de AzH^4Cl vap. et $AzH^3 + HCl$ que nous ne supposons plus égales aux pressions P et P_1 des systèmes isolés, les deux dernières équations deviennent :

$$n\frac{dp}{p} + n\frac{dp_1}{p_1} - 500^n\frac{L + n_1 L_1}{T^2}dT = 0;$$
$$\frac{dp}{p} - m\frac{dp_1}{p_1} - 500\frac{L - m_1 L_1}{T^2}dT = 0,$$

d'où l'on tire, en les rapprochant des deux premières :

$$n\left(\frac{dp}{p} - \frac{dP}{P}\right) + n_1\left(\frac{dp_1}{p_1} - \frac{dP_1}{P_1}\right) = 0,$$
$$\left(\frac{dp}{p} - \frac{dP}{P}\right) - m\left(\frac{dp_1}{p_1} - \frac{dP_1}{P_1}\right) = 0,$$

ce qui exige que l'on ait :

$$\frac{dp}{p} - \frac{dP}{P} = 0 \quad \text{ou} \quad p = KP,$$
$$\frac{dp_1}{p_1} - \frac{dP_1}{P_1} = 0 \quad \text{ou} \quad p_1 = K_1 P_1.$$

Cette relation retombe sur le cas d'égalité des pressions en faisant $K = 1 = K_1$.

Il serait très important de pouvoir démontrer expérimentalement l'exactitude de cette hypothèse ; je ne connais malheureusement pas de phénomène s'y prêtant. Les courbes de tension rentrant dans cette catégorie présenteraient une allure toute différente de celle des corps se vaporisant sans altération. On sait que ces dernières ont des formes très régulières et très sembla-

bles. Tracées sur un même tableau pour un grand nombre de corps différents, elles sont toutes sensiblement parallèles et ne se rencontrent jamais. Pour un corps, au contraire, dont la vapeur se dissocie, la courbe devrait monter bien plus rapidement et venir, par suite, couper ses voisines.

Dissolution. — On rencontre dans les systèmes liquides des phénomènes d'équilibre semblables ; je discuterai seulement ici un cas simple : celui de la dissolution. Considérons, par exemple, un sel comme le chlorure de cuivre qui peut exister dans la dissolution à deux états d'hydratation différents : le sel vert et le sel bleu. A chacun de ces hydrates existant seul dans la dissolution doit correspondre une courbe particulière de solubilité, et à leur mélange en équilibre une troisième courbe. C'est cette dernière seule qui sera stable, mais les autres peuvent néanmoins avoir une existence réelle, quoique passagère. Avec les sels de chrome, par exemple, on peut avoir, outre la solution mixte, la solution verte et la solution violette, mais ces deux-là seulement d'une façon passagère. D'après le principe d'équivalence, le coefficient de solubilité correspondant à la solution mixte devra être la somme des coefficients de solubilité des deux dissolutions simples, de même que, pour la vaporisation mixte, la tension de vapeur est la somme des tensions simples. Mais c'est là un renseignement théorique sans grand intérêt pratique ; il ne peut être vérifié par l'expérience, car on ne connaît dans aucun cas les courbes de solubilité simple.

On peut néanmoins, en suivant une marche un peu différente, arriver dans ce cas à quelques conséquences sur la forme des courbes de solubilité. J'ai étudié, en discutant la formule des courbes de solubilité :

$$\text{Log}\, C - \frac{500}{i} \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante},$$

l'influence des variations de la chaleur de dissolution L. J'ai montré que, par suite du jeu des chaleurs spécifiques, L allait en diminuant avec la température pour tous les sels connus jusqu'ici; d'où il résulte l'existence d'un maximum dans les courbes.

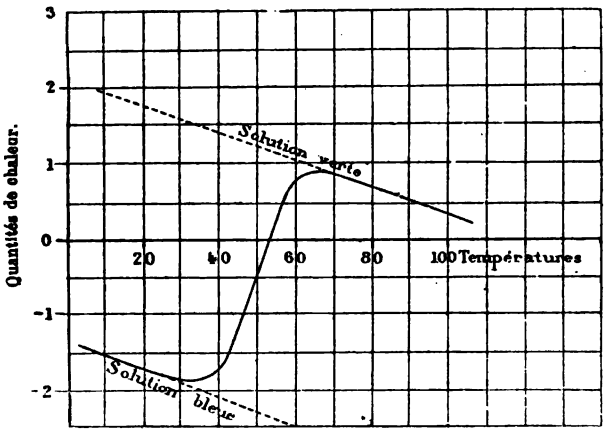
J'ai montré, en second lieu, que toutes les transformations réversibles du sel correspondant à un gain de chaleur, amènent également une augmentation de la chaleur de dissolution. Par suite, aux points d'arrêt, les tangentes à la courbe se déplacent toujours dans le sens des aiguilles d'une montre quand on suit la direction des températures croissantes.

De ces deux chefs, par conséquent, il ne doit jamais y avoir de minimum dans les courbes de solubilité; puisque la chaleur de dissolution ne peut passer par zéro que dans une seule direction, en partant d'une valeur positive pour arriver à une valeur négative. Si, au contraire, la transformation réversible se produit dans la dissolution, correspondant toujours à un gain de chaleur, elle amènera une augmentation de la chaleur de dissolution. Il en résultera que, pour des chaleurs de dissolution faibles, il pourra se produire un changement de signe dans un sens opposé à la direction normale. La courbe présentera en ce point un minimum. On connaît un sel présentant un minimum de solubilité, c'est l'isobutyrate de chaux. Si la théorie est exacte, on doit, à la même température, constater une variation de toutes les propriétés de la dissolution : densité, chaleur spécifique, conductibilité électrique, tension de vapeur, comme cela a lieu avec le chlorure de cuivre dissous. Ce serait là une conséquence intéressante à soumettre au contrôle de l'expérience.

La transformation d'un sel dissous ne se fait pas subitement et totalement comme pour un sel solide dont les deux états opposés ne sont pas miscibles; elle est seule-

ment progressive, mais d'autant plus rapide que la chaleur gagnée par le système dans sa transformation est plus considérable. La courbe représentant en fonction de la température la proportion pour cent de l'un des deux états est asymptote à deux horizontales et présente en son milieu un point d'inflexion. Il en résultera que la courbe représentative de la chaleur de dissolution mixte présentera une forme analogue et se raccordera tangentiellement aux courbes des chaleurs de dissolution des deux variétés opposées du sel. Le dessin suivant représente une courbe théorique semblable qui ne doit pas différer beaucoup de celle du chlorure de cuivre pour une concentration voisine de 200 grammes par litre.

Chaleur de dissolution de Cu Cl, 2 HO.



Voyons l'influence de cette variation de la chaleur de dissolution sur le rayon de courbure des courbes de solubilité. Je reprends la formule :

$$\frac{d^2C}{dT^2} = \frac{dC}{dT}\left(\frac{1}{L}\cdot\frac{dL}{dT} + \frac{500L}{T^2}\right).$$

Cherchons, comme nous l'avons fait dans le cas général, les points singuliers de la courbe, c'est-à-dire les maxima, minima, et les points d'inflexion.

Les maxima et minima correspondent aux valeurs nulles de $\frac{dC}{dT}$ et, par suite, de L. Il y en aura normalement un et accidentellement trois. Dans ce dernier cas, la courbe présentera un minimum entre deux maxima. Ce serait le cas de l'isobutyrate ; mais les deux maxima sont en dehors des limites de température abordables par l'expérience.

Les points d'inflexion correspondant aux valeurs nulles de la parenthèse, sont normalement au nombre de deux, accidentellement au nombre de quatre et plus rarement de trois. Pour les déterminer, il suffit de tracer les courbes ayant pour ordonnée :

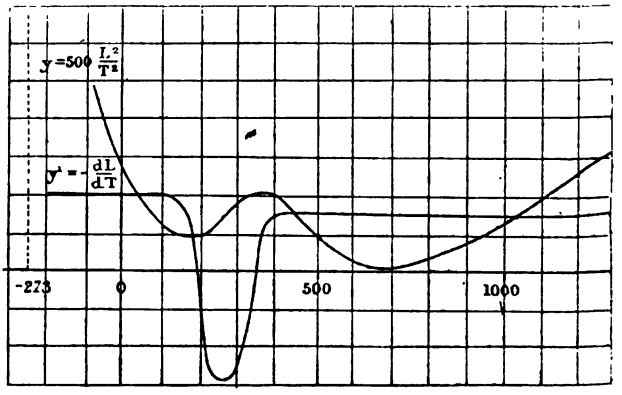
$$\text{la première } y = \frac{500\,L^2}{T^2},$$

$$\text{la seconde } y^1 = -\frac{dL}{dT}.$$

Leurs points d'intersection donnent les températures correspondant à ces points d'inflexion.

Je donne ci-dessous un exemple théorique de ces deux courbes :

Points d'inflexion des courbes de solubilité.



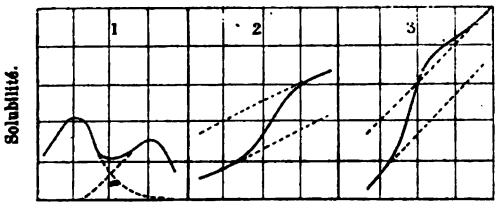
Températures.

Deux des points d'intersection peuvent se réunir en un seul; on a alors en ce point un contact de troisième ordre entre la courbe de solubilité et sa tangente; c'est-à-dire un énorme méplat dans la courbe de solubilité.

Il faut remarquer que, par suite de ce fait que la transformation du système dissous se fait à peu près complètement dans un intervalle limité de température, la courbe totale de solubilité se compose, en réalité, de deux fragments des courbes de solubilité de chacun des systèmes simples se raccordant par un fragment de courbe complexe correspondant à la période d'équilibre.

Je donne ci-dessous quelques exemples théoriques de courbes de solubilité représentant les cas les plus intéressants :

Anomalies des courbes de solubilité.



La courbe n° 1 présente un maximum, un minimum et deux points d'inflexion supplémentaires;

La courbe n° 2, seulement un point d'inflexion supplémentaire;

La courbe n° 3, deux points d'inflexion supplémentaires, c'est à ces derniers cas que se rapporte la courbe de la page précédente.

Ces anomalies seront réunies dans un intervalle de température d'autant plus resserré que la variation de la chaleur de dissolution résultant de la transformation du sel dissous est plus considérable.

Il serait intéressant de rechercher parmi les sels ceux

qui pourraient présenter de semblables anomalies. A l'isobutyrate de chaux déjà cité, on pourrait ajouter, sans doute, le chlorure de calcium, le chlorure de cobalt. Le chlorure de cuivre, auquel j'avais pensé tout d'abord, ne présente aucune particularité parce que, dans toute l'échelle des températures abordables, la transformation d'équilibre ne se produit que pour des dilutions de la dissolution bien supérieures à celles de saturation.

Une semblable discussion pourrait facilement être étendue à d'autres systèmes liquides en équilibre, mais cela ne présente pas d'intérêt en l'absence de données expérimentales permettant un contrôle quelconque. Il suffit seulement de retenir que, dans ces phénomènes complexes, les courbes représentatives des résultats d'expérience peuvent présenter des anomalies singulières à première apparence, et qu'il ne faut pas les rectifier de sentiment en attribuant à des erreurs d'expérience les gibbosités que l'on peut rencontrer.

CHAPITRE XI.

CONSTANTE D'INTÉGRATION.

Toutes les relations numériques établies jusqu'ici se présentent sous forme d'équations différentielles ; c'est une conséquence nécessaire de leur origine commune. Elles découlent des deux principes de la thermodynamique qui peuvent se ramener, comme l'on sait, aux deux lois suivantes :

La variation de l'énergie interne d'un système matériel et la variation de son entropie sont des différentielles exactes.

Les équations d'équilibre reposant sur ces deux lois sont intégrables, mais elles renferment alors une cons-

tante arbitraire d'intégration que l'on peut déterminer si l'on connaît dans un état donné d'équilibre les grandeurs correspondantes des divers facteurs. C'est ainsi que j'ai procédé dans les vérifications numériques données ci-dessus, je suis toujours parti d'un ensemble de données expérimentales correspondant à un des états du système.

Dans le cas de l'acide carbonique par exemple, je suis parti de la valeur du coefficient de dissociation 0,4 à la température de 3.000°. Mais les déterminations faites à ces températures élevées sont très difficiles et même rarement possible. Pour la vapeur d'eau par exemple, on ne possède aucune donnée qui permette de faire le même calcul que pour l'acide carbonique. Il est possible cependant de tourner cette difficulté en partant de systèmes maintenus en équilibre sous l'influence de l'électricité. Soit l'équation d'équilibre correspondant à l'électrolyse de l'eau liquide pour deux molécules

$$0{,}006 \log \frac{P}{T} - 92 \frac{E}{T} - 2 \int \frac{69}{T^2} dT = 2K,$$

ou, en appelant p et p' les pressions de l'hydrogène et de l'oxygène,

$$0{,}002 \left(2 \log \frac{p}{T} + \log \frac{p'}{T}\right) - 92 \frac{E}{T} - 2 \int \frac{69}{T^2} dT = 2K.$$

Retranchons l'équation des tensions de vapeur de l'eau pour deux molécules

$$0{,}002 \cdot 2 \log \frac{p''}{T} - 2 \int \frac{9}{T^2} dT = 2K'.$$

On obtient, pour les cas où la force électromotrice est nulle, l'équation

$$0{,}002 \left(2 \log \frac{p}{T} + \log \frac{p'}{T} - 2 \log \frac{p''}{T}\right) - 2 \int \frac{60}{T^2} dT = 2(K - K'),$$

qui n'est autre que l'équation de dissociation de la vapeur d'eau.

La constante K′ est connue ; pour avoir K, on peut partir de la force électromotrice de la pile à gaz qui, à la pression de 760 et la température de zéro, diffère peu de 1 volt. — On trouve, tout calcul fait et en convenant de prendre l'intégrale du terme en T à partir de + 273°, c'est-à-dire du point de fusion de la glace :

$$2\,K = 0{,}006 \log \frac{10333}{273} - \frac{92}{273} = -0{,}36.$$

On en déduirait, pour la vapeur d'eau, à la température de 3.000° et sous la pression atmosphérique, un coefficient de dissociation de 0,37 ; c'est-à-dire que la vapeur d'eau se comporte d'une façon tout à fait semblable à celle de l'acide carbonique.

Il est bien vraisemblable que la constante d'intégration doit, comme les coefficients de l'équation différentielle, être une fonction déterminée de certaines propriétés physiques des corps en présence. La détermination de la nature de cette fonction amènerait la connaissance complète des lois de l'équilibre. Elle permettrait de déterminer *a priori*, indépendamment de toute nouvelle donnée expérimentale, les conditions complètes d'équilibre correspondant à une réaction chimique donnée.

On n'est pas arrivé jusqu'ici à déterminer la nature exacte de cette constante ; on peut seulement, en s'aidant de la loi générale d'équivalence que j'ai énoncée plus haut, montrer qu'il existe certaines relations précises entre les constantes relatives aux phénomènes de dissociation simple, et celles qui se rapportent aux réactions plus complexes de double décomposition de substitution. Ces relations permettraient de calculer immédiatement les dernières de ces constantes si l'on connaissait les premières.

Avant d'aborder cette étude, il faut préciser le sens

que je donne à ce mot : constante d'intégration. Une intégrale définie, c'est-à-dire prise entre des limites déterminées ne comporte pas de constante semblable. Reprenons par exemple l'équation des tensions de vapeur simplifiée, en admettant la constance de la chaleur de vaporisation,

$$\frac{dP}{P} - 500\,\frac{L\,dT}{T^2} = 0,$$

qui, intégrée entre les limites T et T_0, donnera :

$$\int_{T_0}^{T} \frac{dP}{P} - 500 \int_{T_0}^{T} \frac{L\,dT}{T^2} = 0,$$

ou, tous calculs faits, en admettant que L est indépendant de T :

$$\log \frac{P}{P_0} + 500\,L\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = 0,$$

équation qui ne comporte pas de constante.

Mais faisons passer dans le second membre les termes constants en T_0 et P_0 dont l'ensemble est une constante, il vient :

$$\log P + 500\,\frac{L}{T}\,\text{constante};$$

c'est la forme sous laquelle j'ai employé jusqu'ici cette équation. Le premier membre est l'intégrale définie entre des limites particulières et indépendantes pour chacun des termes de l'équation. Pour le terme en P l'intégrale est prise entre P et l'unité, pour le second terme entre la température T et l'∞. Il en résulte que la constante du second membre dépend des unités de pression, de température et de ses limites arbitraires 1 et l'∞.

Application de la loi générale d'équivalence. — Reprenons l'exemple simple de l'eau sous ses trois états au point triple. Il y a trois lois d'équilibre relatives :

l'une à la vaporisation de la glace;
la seconde à la fusion de la glace;
la troisième à la vaporisation de l'eau.

Les trois équations correspondantes doivent être satisfaites par des valeurs communes des deux facteurs de l'équilibre. Il en résulte une équation de condition qui se réduit à :

$$K = K' - K'',$$

en appelant K, K', K'' les trois constantes d'intégration. Cela résulte immédiatement de ce qu'une condition semblable se trouve naturellement remplie par les coefficients des deux facteurs de l'équilibre. Soit en effet les trois équations de vaporisation et fusion de la glace, de vaporisation de l'eau, dans lesquelles L et L' sont les chaleurs latentes de vaporisation de la glace et de l'eau à volume constant, V et V' les volumes de ces deux corps.

(1) Vaporisation de la glace. $AR \log \frac{P}{T} - AV \frac{P}{T} + \frac{L}{T} = K,$

(2) Vaporisation de l'eau... $AR \log \frac{P'}{T} - AV' \frac{P'}{T_1} + \frac{L'}{T} = K',$

(3) Fusion de la glace.... $A(V - V') \frac{P''}{T} + \frac{L' - L}{T} = K''.$

Ces trois équations étant satisfaisantes au point triple pour des valeurs communes de la pression et de la température, il vient, en faisant la somme algébrique des trois équations (1), (2), (3) :

$$K - K' + K'' = 0.$$

J'ai supposé, pour simplifier les formules, V, V' et L, L' indépendants de P et de T; mais le raisonnement serait identiquement le même en prenant l'équation complète.

La même relation entre les constantes d'intégration existe dans les phénomènes de substitution et de dissociation. Soit par exemple l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de chaux

$$CaO, HO + CO^2 = CaO, CO^2 + HO.$$

L'équation d'équilibre est :

$$AR \log \frac{P}{P'} + \frac{L - L'}{T} = K,$$

en appelant L et L' les chaleurs de dissociation du carbonate et de l'hydrate de chaux. A chaque température les tensions de dissociation correspondantes de l'hydrate et du carbonate de chaux doivent satisfaire à l'équation ci-dessus. Soient les équations de dissociation :

$$AR \log \frac{P}{T} + \frac{L}{T} = K',$$

$$AR \log \frac{P'}{T} - \frac{L'}{T} = K''.$$

On en déduit comme plus haut

$$K = K' - K''.$$

D'une façon générale le même raisonnement montrerait que, si l'on considère deux cycles de réaction équivalents, la somme algébrique des constantes de l'équation d'équilibre relative à chaque réaction est la même pour les deux cycles. Or toute réaction chimique complexe peut être remplacée par un cycle de réaction ne comprenant que des combinaisons et des décompositions; par conséquent la constante d'intégration relative à une réaction chimique quelconque peut être déduite des constantes relatives aux phénomènes de dissociation simple; de même pour les transformations dimorphiques, changegements d'état, ces constantes peuvent se déduire de celles de la vaporisation simple.

Tensions de vapeur. — Le problème de la détermination des lois complètes de l'équilibre se trouve donc ainsi considérablement réduit. Il ne reste qu'à déterminer les constantes de la vaporisation simple, de la dissociation simple, qui permettront de calculer immédiatement les constantes de tous les autres changements

d'état et réactions chimiques. Pour rechercher si ces constantes sont reliées par certaines lois simples qui permettraient de calculer *a priori* celles que l'expérience n'a pas fait connaître encore, il faut dresser le tableau de celles de ces constantes qui sont aujourd'hui expérimentalement connues.

Je donne ci-dessous ces calculs pour les phénomènes de vaporisation simple. Prenons d'abord la formule approchée que l'on obtient en négligeant la variation de la chaleur latente avec la température

$$0{,}002 \log P + \frac{L}{T} = K.$$

Si nous prenons P égale à la pression atmosphérique, c'est-à-dire 10.333 kilogrammes, T sera la température normale d'ébullition qui est donnée par les courbes de tension de vapeur; L est la chaleur latente de vaporisation rapportée à un poids moléculaire. On peut l'emprunter aux données calorimétriques ou la déduire des courbes des tensions de vapeur. La première méthode est moins précise par suite des difficultés que présentent les mesures calorimétriques en dehors de la température ambiante et par suite des anomalies des densités de vapeur, qui entraînent des variations correspondantes des poids moléculaires. Pour se servir des courbes des tensions de vapeur, on emploie l'équation différentielle

$$0{,}002 \frac{dP}{dT} \cdot \frac{T}{P} = \frac{L}{T},$$

qui permet de calculer $\frac{L}{T}$ en prenant deux expériences voisines du point d'ébullition.

Les chiffres suivants permettront de juger du degré d'accord des deux méthodes du calcul de $\frac{L}{T}$.

Corps volatils.	$\frac{L}{T}$ d'après les tensions.	$\frac{L}{T}$ d'après les mesures calorimétriques
Hg	0,0220	0,0245
$C^{20}H^{16}$	0,0230	0,0217
SO^2	0,0238	0,0235
$C^2H^4O^2$	0,0260	0,0250
$C^4H^6O^2$	0,0278	0,0280

Voici les résultats du calcul rangés par ordre croissant des valeurs de K.

La valeur de $0,002 \log P = 0,002 \log 10.333 = 0,0185$.

Corps volatils.	$\frac{L}{T}$	K	
$PhCl^3$, Ph blanc	0,0212	0,0397	Valeur moyenne de K = 0,0406
CO^2, HS, CS^2, $C^{12}H^6$, C^4Cl^6 . . .	0,0214	0,0399	
C^2H^5HCl, C^4H^5HBr			
S, C^2Cl^4, $SiCl^2$, C^2HCl^3	0,0216	0,0401	
Hg.	0,0220	0,0405	
Br, IH, C^4H^4, $C^{20}H^{16}$, $C^8H^{10}O^2$. .	0,0230	»	
SO^2, AzH^3, $BoCl^3$, C^4H^4HCl. . .	0,0238	0,0413	
HO.	0,0256	0,0441	
$C^2H^4O^2$, $C^{10}H^{12}O^2$, $C^4H^4O^4$. . . .	0,0260	0,0445	
$C^4H^6O^2$.	0,0278	0,0463	

On reconnaît, à première vue, sur le tableau ci-dessus, que, pour les corps les plus différents ayant des points d'ébullition variant de $-78°$ à $+448°$, les valeurs de K sont peu différentes (*). L'alcool, qui s'éloigne le plus, doit sans doute être mis de côté; Regnault fait remarquer que ce corps a toujours présenté dans ses expériences des anomalies inexplicables; il est très vraisemblable que sa déshydratation entraîne la formation de petites quantités d'éther et que, par suite, les expériences ont

(*) Cette loi a été énoncée pour la première fois par Deprez sous une forme un peu différente : Les chaleurs latentes de volatilisation de tous les corps sont proportionnelles à leur densité de vapeur mesurée à la température d'ébullition.

porté sur un mélange de liquides et non sur un composé défini. On peut en dire autant du groupe précédent, alcool méthylique, acide acétique, etc. De telle sorte que l'eau est le seul corps pour lequel la constante soit certainement supérieure à 0,0413. En la laissant de côté, on voit que pour tous les autres corps, la constante reste comprise entre 0,0397 et 0,0413, ce qui donne une valeur moyenne de 0,0406, précisément égale à celle du mercure. Les écarts de part et d'autre de la moyenne sont donc de 2 p. 100 en plus ou en moins.

On ne saurait contester qu'il y ait là l'indication d'une loi relative aux constantes des tensions de vaporisation; elle devra être recherchée en partant de la loi plus approchée des tensions de vapeur obtenue en tenant compte des variations de L avec la température :

$$0{,}002 \log P - \int \frac{L\,dT}{T^2} = K,$$

ou

$$0{,}002 \log P + \frac{L}{T} - \int \frac{dL}{dT} \cdot \frac{dT}{T} = K;$$

remarquant que $\frac{dL}{dT} = c - c'$, différence des chaleurs spécifiques, ne varie que peu ou point avec la température, on est conduit à essayer la formule

$$0{,}002 \log P + \frac{L}{T} - (c - c') \log T = K;$$

mais je ne suis jusqu'ici arrivé dans cette voie à aucun résultat satisfaisant.

La loi obtenue ici de l'identité approximative de la constante d'intégration des formules de tension de vapeur est trop grossièrement approchée pour présenter un intérêt pratique quelconque. Les variations de la constante, quoique assez faibles en valeurs absolues, suffisent pour entraîner des variations énormes des tensions par

suite de la relation qui existe entre la variation d'un nombre et celui de son logarithme.

L'identité rigoureuse des constantes de l'équation approchée serait incompatible d'ailleurs avec l'égalité des tensions de vapeur au point de fusion de l'eau et de la glace par exemple.

Ces constantes doivent avoir des valeur légèrement différentes et telles qu'il soit possible d'en déduire, pour les changements d'état, la fusion des corps solides, la loi de Person qui consiste, comme l'on sait, en ce que la chaleur de fusion est égale au produit de la différence des chaleurs spécifiques du corps sous ses deux états, multipliée par la température absolue de fusion diminuée de 113° :

$$\lambda = (c - c')(T - 113).$$

La loi approchée énoncée ci-dessus, de l'égalité des constantes d'intégration des formules de tensions de vapeur, n'est vraie que pour les corps qui se volatilisent sans altération ; elle n'est plus du tout applicable aux mélanges liquides dont la composition change par le fait même de l'évaporation. L'étude de la courbe des tensions de vapeur d'un corps permet ainsi de décider si l'on a affaire à une espèce chimique définie et stable ou à un mélange. Il suffit d'en déduire la valeur de la constante et voir si elle se rapproche de la valeur normale 0,00306. Comme application de cette méthode, je citerai l'étude du phosphore rouge. On trouve pour sa constante :

Ph rouge ordinaire. 0,00645,

c'est-à-dire plus du double du nombre moyen. Cela indique que le phosphore rouge ordinaire n'est pas une espèce chimique définie, mais très vraisemblablement un mélange à proportion variable de phosphore blanc et phosphore rouge cristallisé. Cette manière de voir est d'accord avec les expériences de MM. Troost et Haute-

feuille sur la chaleur de formation du phosphore rouge; ces savants ont reconnu que la quantité de chaleur dégagée par la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge était d'autant plus considérable que le phosphore rouge avait été préparé à une température plus élevée et qu'elle atteignait sa plus grande valeur pour le phosphore rouge cristallisé. Cela indique bien que la constitution du phosphore rouge ordinaire est éminemment variable comme peut l'être celle d'un mélange. On ne peut pas opposer à l'existence d'un mélange de phosphore blanc son insolubilité dans le sulfure de carbone. Cela prouve simplement que l'on n'a pas affaire à un simple mélange mécanique. Dans un mélange homogène le phosphore rouge suffit pour protéger le phosphore blanc contre l'action dissolvante du sulfure de carbone; de même que, dans les verres, la silice protège le silicate de soude qui lui est intimement mêlé contre l'action dissolvante de l'eau.

Cette différence, entre les constantes des équations relatives aux corps isolés et aux mélanges, se traduit, comme je l'ai déjà dit plus haut, par des allures différentes des courbes de tensions reconnaissables à première vue. Toutes les courbes ayant même constante ont un air général de parallélisme; elles ne se coupent pas les unes les autres quand on les trace sur un même tableau. Celles qui ont une constante différente s'élèvent plus ou moins rapidement et vont couper toutes leurs voisines.

Tensions de dissociation. — On peut, pour les phénomènes de dissociation simple, faire les mêmes comparaisons que pour la vaporisation. Il y a plusieurs cas à considérer dans la dissociation suivant qu'il intervient dans les réactions un ou plusieurs corps gazeux, suivant que les corps solides ou liquides sont ou non miscibles. Je prendrai d'abord le cas le plus simple, celui

où un seul corps se trouve à l'état gazeux, et où les corps solides ou liquides ne sont pas miscibles; c'est, par exemple, le cas de la dissociation du carbonate de chaux. La formule approchée d'équilibre est encore dans ce cas :

$$0{,}002 \log P - \frac{L}{T} = K.$$

On déduit des courbes des tensions de dissociation les valeurs suivantes de K :

Corps dissociés.	$\frac{L}{T}$	K	
Pd^2H	0,0230	0,0415	Valeur moyenne de K : 0,0421
CaO, CO^2	0,0234	0,0419	
IrO^2	0,0243	0,0428	
$C^4Az^2 - CaO, HO - ZnCl, 3AzH^3$	0,0278	0,0463	
$CaI, 3AzH^3$	0,0287	0,0472	
$AgCl, 3AzH^3$	0,0291	0,0476	

On voit qu'ici encore les valeurs de K varient peu, quoique notablement plus que pour la vaporisation. Mais il est impossible de décider si ces variations sont réelles ou résultent seulement des erreurs de mesures toujours très grandes dans ces expériences. Les trois premiers corps Pd^2H, CaO, CO^2 et IrO^2 sont les seuls pour lesquels les courbes de tension de dissociation soient déterminées avec une précision relative; les variations de la constante sont relativement faibles, elles n'atteignent pas 2 p. 100 en plus ou en moins de la valeur moyenne 0,0421. Les causes d'erreur que comportent les expériences sur les corps que j'ai laissés de côté sont les suivantes.

Le paracyanogène, qui a été étudié par MM. Troost et Hautefeuille, donne, d'après ces savants, des tensions trop faibles aux basses températures à cause de la lenteur de la transformation et beaucoup trop fortes aux températures élevées à cause de la décomposition du cyanogène avec mise en liberté d'azote.

L'hydrate de chaux se prêterait à des expériences assez

précises si l'on réussissait à éviter d'une façon complète la condensation de l'eau dans le manomètre, mais je n'ai pu y arriver.

Les chlorures ammoniacaux ont été étudiés par M. Isambert à une époque à laquelle on ne soupçonnait pas encore la lenteur extrême avec laquelle les tensions de dissociation s'établissent. Ces expériences, qui ont eu une importance considérable en donnant la démonstration définitive de la loi des tensions fixes des dissociations, ont, en général, été conduites trop rapidement pour donner avec certitude la valeur absolue de cette tension de dissociation. J'ai essayé de reprendre quelques-unes de ces expériences en maintenant très longtemps les températures stationnaires, j'ai obtenu des résultats voisins de ceux de M. Isambert, mais présentant des irrégularités que je n'ai pu arriver à faire disparaître, aussi ai-je abandonné cette étude.

La valeur moyenne de la constante des tensions de dissociation 0,0421, diffère peu de celle des tensions de vapeur 0,0406. Il en résulte que les courbes relatives à ces deux phénomènes sont sensiblement parallèles entre elles. Le fait avait déjà été signalé par M. Isambert, qui avait rapproché les courbes de ses chlorures ammoniacaux de celles de la vapeur d'eau. Il résulte, en outre, de cette égalité des constantes l'égalité des chaleurs latentes de vaporisation et de dissociation des corps qui, à la même température, ont les mêmes tensions de vapeur et de dissociation. Le fait est en contradiction avec l'idée généralement répandue que les phénomènes chimiques proprement dits mettent en jeu des quantités de chaleur plus considérables que les phénomènes prétendus physiques. S'il semble en être ainsi, c'est que l'on compare souvent des corps qui se vaporisent ou se dissocient à des températures très différentes comme le font l'eau et le carbonate de chaux. Mais si

l'on avait les données expérimentales nécessaires pour comparer la vaporisation du zinc à la dissociation du carbonate de chaux, on trouverait sans doute des chaleurs latentes très voisines. Ce rapprochement fournit donc une confirmation de plus des idées de H. Sainte-Claire Deville au sujet de l'identité des phénomènes de vaporisation et de dissociation.

Enfin, cette loi est d'accord avec ce fait bien connu que la stabilité d'un corps est d'autant plus grande que sa chaleur de formation est plus élevée. Si elle était rigoureusement exacte, il en résulterait que les températures absolues de dissociation seraient rigoureusement proportionnelles aux chaleurs latentes de dissociation. En fait, cette proportionnalité n'est qu'approchée.

Quelque approximative que soit cette loi, elle est néanmoins susceptible d'applications importantes et peut conduire à la prévision d'un certain nombre de faits intéressants. Les composés métalliques pouvant se dissocier d'une façon analogue au carbonate de chaux, sont extrêmement nombreux, je citerai les oxydes, carbonates, sulfates, azotates. La chaleur de formation de tous ces corps est connue, on peut donc en déduire leur température approximative de dissociation, et, par suite, les conditions de formation et de destruction de ces composés.

Dissociation de l'oxyde d'argent. — J'ai appliqué cette méthode d'investigation à l'oxyde d'argent. Ce corps passe pour ne pouvoir se former directement à aucune température. Il se détruit, au contraire, avec la plus grande facilité, bien que formé avec un dégagement de chaleur notable. Il y avait là une exception apparente à la règle que j'ai énoncée ci-dessus.

La décomposition de ce corps absorbe une quantité de chaleur de 14 calories, d'après les observations de Thomsen, pour la mise en liberté d'une molécule d'oxy-

gène $O^4 = 32^{gr}$. En prenant pour $\frac{L}{T}$ la valeur moyenne de 0,0236, on voit que la température de dissociation sous la pression atmosphérique devrait être de 320°, avec une incertitude en plus ou en moins de 60°. Il en résulte que l'argent doit, d'une façon à peu près certaine, s'oxyder directement sous la pression atmosphérique aux températures inférieures à 260°, et l'oxyde, au contraire, se décomposer dans les mêmes conditions de pression au-dessus de 380°. Cette dernière conséquence est parfaitement conforme à l'expérience, c'est même dès 300° que la décomposition de l'oxyde commence à se produire très nettement. L'oxydation du métal, au contraire, ne se produit pas dans les conditions prévues. On ne peut pas cependant en conclure immédiatement à l'inexactitude de la loi prise comme point de départ dans ce calcul. On sait, en effet, que toute réaction chimique possible ne se produit pas nécessairement. Ce n'est, généralement, qu'au-dessus d'une certaine température qu'un système de corps mis en présence commence à entrer en réaction pour se rapprocher de son état normal d'équilibre. Au-dessous de 400°, l'hydrogène ne réagit pas sur l'oxygène, bien que l'état de stabilité corresponde à la formation de l'eau. De même, le fer, le zinc, et même le magnésium, tous corps très oxydables, ne fixent pas l'oxygène à basse température. Il est bien certain que, pour l'argent et son oxyde, il doit exister un semblable espace mort de température dans lequel aucune des deux réactions opposées ne peut se produire. Si la température à laquelle l'activité de ces corps commence à se manifester correspond à une tension de dissociation supérieure à la pression atmosphérique, il en résultera que l'argent ne pourra jamais s'oxyder sous la pression atmosphérique; il ne pourra commencer à le faire que sous la pression correspondant à la température limite

ci-dessus définie. L'oxyde d'argent commence à se décomposer à 300°, c'est à partir de cette température qu'on peut espérer oxyder l'argent. Il semble, en effet, très vraisemblable que la période d'activité commence simultanément pour les deux réactions opposées; cela résulterait de l'hypothèse qui a servi de point de départ à M. Lemoine, dans sa théorie des équilibres chimiques. Ce savant admet que l'état d'équilibre d'un système chimique correspond à des proportions des différents corps, telles que la somme algébrique des vitesses des deux transformations opposées soit nulle. Cela exige que, dès qu'une des deux réactions commence à se produire avec une vitesse sensible, il en soit de même pour la réaction opposée.

Quoi qu'il en soit de l'exactitude de ces considérations, j'ai tenté l'oxydation de l'argent à 300° et j'ai pleinement réussi. J'ai enfermé dans un tube en verre scellé un gramme d'argent pulvérulent précipité avec du permanganate destiné à fournir l'oxygène. Ces deux corps étaient séparés par un tampon de verre pilé; on faisait varier la proportion de permanganate de façon à avoir des pressions différentes de l'oxygène. Pour toutes les pressions supérieures à 15 atmosphères l'oxydation de l'argent a été très nette. Il n'a, néanmoins, jamais été possible d'oxyder totalement l'argent; on a oxydé au plus $0^{gr},5$ sur 1 gramme après trois jours de chauffe. La couche superficielle d'oxyde d'argent semble donc limiter la réaction, par un phénomène purement mécanique d'ailleurs comme cela se passe dans l'oxydation d'un grand nombre d'autres métaux.

Il résulte de cette expérience que la tension de dissociation de l'oxyde d'argent doit, à 300°, être inférieure à 15 atmosphères. En faisant directement l'expérience, j'ai reconnu qu'à cette température, après trois jours de chauffe, la tension de dissociation de l'oxyde d'argent

avait atteint 10 atmosphères. C'est seulement une limite inférieure parce que la décomposition était encore très lente à cette température, et qu'il n'est pas certain que l'équilibre fût atteint. On peut seulement en conclure qu'à 300° la tension de dissociation de l'oxyde d'argent est comprise entre 10 et 15 atmosphères.

On peut partir de cette valeur de la tension de dissociation pour calculer la chaleur latente de dissociation de l'oxyde en s'aidant toujours de la loi de l'égalité des constantes, on trouve ainsi

$$11^{cal} \text{ au lieu de } 14^{cal}.$$

Il semble donc que la valeur de la chaleur d'oxydation de l'argent soit trop forte de 25 p. 100 environ. Ou bien, si le nombre de 14 calories est exact, il en résulterait que le degré d'approximation de la loi de l'égalité des constantes est plus faible encore que je ne l'avais admis.

Travail maximum. — J'ai indiqué antérieurement comment, des constantes relatives à la dissociation simple, on pouvait déduire celles des phénomènes de substitution ou de double décomposition. En admettant dans une première approximation la loi de l'égalité des constantes de dissociation, il en résultera que toute réaction complexe pouvant être décomposée en un cycle de combinaisons ou décompositions simples analogues à celle du carbonate de chaux, aura une constante d'intégration nulle.

Prenons, par exemple, l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de chaux, dont la formule d'équilibre est

$$0{,}002 \log \frac{p}{p'} + \frac{L - L'}{T} = K - K' = 0.$$

La connaissance de la chaleur de réaction $L - L'$ permettra de calculer immédiatement le rapport des pressions p et p' de CO^2 et HO correspondant à l'état d'équilibre pour chaque température. On trouve ainsi que vers 100 degrés, ce rapport doit avoir une valeur voisine

de 1/10000. Il en résulte que si l'on met du carbonate de chaux en suspension dans de l'eau saturée de chaux et portée à l'ébullition, il doit se dégager de l'acide carbonique. Cette conséquence de la théorie, qui peut sembler un peu paradoxale au premier abord, est parfaitement conforme à l'expérience. J'ai pu reconnaître d'une façon très nette ce dégagement d'acide carbonique; il faut seulement avoir soin d'opérer dans un appareil hermétiquement clos pour éliminer avec certitude l'action de l'acide carbonique de l'air.

La nullité de la constante d'intégration dans ces phénomènes de substitution conduit à des conséquences pleinement d'accord avec le principe du travail maximum de M. Berthelot. Les formules montrent, en effet, qu'en dehors de la période de dissociation, c'est-à-dire aux basses températures, le système de corps qui tend à se produire d'une façon à peu près exclusive est celui qui correspond au dégagement maximum de chaleur, c'est-à-dire, dans l'exemple précédent, que l'acide carbonique doit déplacer à peu près totalement l'eau de l'hydrate de chaux; c'est bien ainsi que les choses se passent en réalité.

Dissociation des systèmes homogènes. — Jusqu'ici je n'ai envisagé que la dissociation des corps solides se décomposant d'une façon analogue au carbonate de chaux, c'est-à-dire en donnant un solide et un gaz, systèmes dont la formule d'équilibre approchée est

$$0{,}002 \log P + \frac{L}{T} = K.$$

C'est à ces composés seulement que peut s'appliquer la loi approximative énoncée ici : l'égalité des valeurs de la constante K.

Pour les systèmes se dissociant d'une façon plus complexe, on aurait des formules différentes; il n'y a pas lieu évidemment de chercher à rapprocher directement les

constantes de ces nouvelles formules des précédentes, parce que, ces formules n'étant pas homogènes, la valeur des constantes dépend des unités de mesure adoptées.

Mais il est possible de diviser ces systèmes dissociables en une série de familles ayant une même équation d'équilibre et de comparer entre elles les constantes d'un même groupe. Nous aurons par exemple le groupe des sels ammoniacaux analogues au chlorhydrate

$$0{,}002 \log pp' + \frac{L}{T} = K;$$

celui de l'acide chlorhydrique

$$0{,}002 \log \frac{p \cdot p'}{p''^2} + \frac{L}{T} = K;$$

celui de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique

$$0{,}002 \log \frac{p^2 \cdot p'}{p''^2} + \frac{L}{T} = K;$$

celui de l'hydrure de potassium

$$0{,}002 \log \frac{p \cdot C^i}{C'^{i/2}} + \frac{L}{T} = K.$$

Il semble, bien que l'on ne possède pas d'expérience suffisante pour l'établir, que dans chacun de ces groupes, la constante K doit conserver sensiblement la même valeur. Cela résulte de ce que, de même que dans la dissociation simple, les composés analogues présentent une stabilité croissante avec leur chaleur de formation.

Ainsi, pour le groupe de l'acide chlorhydrique, nous avons la progression :

Composés.	L	T
H^2Cl^2	44	vers 2000
H^2Br^2	27	vers 600
H^2I^2	— 1,6	vers 300

De même pour les sels ammoniacaux. Si nous négli-

geons la petite quantité de vapeur non dissociée qui peut exister dans le mélange d'AzH^3 et acide fourni par la volatilisation de ces sels, le coefficient de dissociation sera de 0,5 et par suite aura une même valeur pour tous ces sels à leur point normal d'ébullition :

Composés.	L	t	K
AzH^4Br	45,6	380	0,104
AzH^4I	44,2	350	0,105
AzH^4Cl	42,5	340	0,104
AzH^4S^2	23	50	0,105
AzH^4Cy	20,5	25	0,103

On voit que la valeur de K est sensiblement uniforme avec une valeur moyenne de 0,104.

On peut chercher à la rapprocher de celle des vaporisations ou dissociations simples, en remarquant que s'il n'y a dans le mélange gazeux ni ammoniaque, ni acide en excès, on peut appliquer la formule

$$0{,}002 \log P + \frac{L_1}{T} = K_1.$$

En exprimant p et p' en fonction de P, l'équation propre aux sels ammoniacaux devient

$$0{,}002 \log \left(\frac{P}{2}\right)^2 + \frac{L}{T} = K;$$

mais $L = 2L_1$; il vient donc, en faisant cette substitution et divisant par 2,

$$0{,}002 \log P + \frac{L_1}{T} = \frac{K}{2} + 0{,}002 \log 2 = K_1,$$

d'où

$$K_1 = \frac{K}{2} + 0{,}0014 = 0{,}0534,$$

valeur différente, sans pourtant s'en écarter énormément, de 0,0406 trouvé pour la vaporisation simple.

Cette température de dissociation des sels ammoniacaux sous la pression atmosphérique diffère de celle de

leur vaporisation simple, qui doit exister bien que nous ne puissions l'observer. Mais de ces deux phénomènes nous ne pouvons observer que celui qui se produit à la température la plus basse. Avec d'autres corps, le bromhydrate d'amylène, le perchlorure de phosphore, on peut seulement observer le point d'ébullition normal, la dissociation ne commençant à se produire qu'à une température plus élevée.

Ces différences peuvent se rattacher aux chaleurs latentes de dissociation et de vaporisation.

Reprenons l'exemple du bromhydrate d'amylène en rapportant les calculs à une molécule.

La vaporisation normale doit être donnée par la formule :

$$0{,}002 \log P + \frac{L}{T} = K.$$

La vaporisation dans la période de dissociation sensiblement totale serait donnée par :

$$0{,}002 \log P' + \frac{\frac{1}{2} L'}{T'} = K'.$$

Si nous voulons comparer les deux points d'ébullition sous la pression atmosphérique, nous aurons :

$$\frac{L}{T} - \frac{\frac{1}{2} L'}{T'} = K - K'.$$

Si $K - K'$ était rigoureusement nul, le signe de la différence $T - T'$ serait le même que celui de $2L - L'$. La chaleur de dissociation devrait donc être supérieure au double de celle de volatilisation pour que le point d'ébullition normale puisse être observé. Dans les sels ammoniacaux où on ne peut l'observer on est conduit à penser que cette condition n'est pas remplie. Le coefficient 1/2 qui figure ici est le rapport du volume de la vapeur dissociée à la vapeur non dissociée. J'ai admis que AzH^4Cl, qui donne deux molécules de gaz dissociés, n'en

donne qu'une de vapeur comme le fait le bromhydrate d'amylène.

Les considérations que je viens de développer ici ont seulement pour but de montrer que, de même que les coefficients de l'équation différentielle d'équilibre présentent des relations très simples, ceux de la même équation intégrée doivent satisfaire à des relations semblables. Mais je n'ai pas la prétention d'avoir fait connaître ces relations. La loi approchée que j'ai indiquée est tout à fait insuffisante pour les applications ; à peine permet-elle de prévoir, à une centaine de degrés près, la température de dissociation d'un composé. Il n'est pas possible d'ailleurs de trouver une loi exacte en se contentant de l'équation approchée dont je me suis servi :

$$0{,}002 \log P + \frac{L}{T} = K,$$

ou

$$0{,}002 \log \frac{P}{T} + \frac{L'}{T} = K',$$

dans laquelle on suppose L constante ; elle ne saurait être appliquée dans un intervalle de plus d'une centaine de degrés. Il faut changer la constante K à mesure que la température varie et l'on a ainsi une série de courbes tangentes à la courbe réelle d'équilibre qui est leur enveloppe. Il devient bien évident qu'on ne peut espérer trouver une loi quelconque pour une semblable constante qui varie d'une façon continue. Pour tenir compte de la variation de L avec la température, il faut compléter ces équations par un terme convonable :

$$0{,}002 \log \frac{P}{T} + \frac{L'}{T} - \int \frac{dL'}{dT} \cdot \frac{dT}{T} = K.$$

Le terme $\frac{dL'}{dT}$ n'est autre chose que la différence $c - c'$ des chaleurs spécifiques à volume constant des corps en réaction. Cette équation, déjà très approchée, n'est pas

encore rigoureuse, car on a admis la loi de Mariotte et négligé le volume des corps solides ou liquides. Elle présente une approximation bien suffisante pour les pressions inférieures à 10 atmosphères. Au delà, il faut compléter la loi de Mariotte par un covolume a et tenir compte du volume V des solides. On a alors l'équation :

$$0{,}002 \log \frac{P}{T} - (a + V)\frac{P}{T} + \frac{L'}{T} - \int \frac{dL'}{dT} \cdot \frac{dT}{T} = K,$$

qui paraît devoir convenir jusqu'aux densités gazeuses correspondant à des pressions de 100 atmosphères à la température ordinaire.

Enfin, si l'on voulait aller plus loin, jusqu'au point critique des vapeurs, il faudrait une formule plus complexe encore, qu'il serait facile d'établir en partant de l'équation caractéristique des vapeurs de Clausius.

Ce n'est qu'avec cette formule complète que l'on peut espérer trouver pour K des lois exactes, ou définir certaines limites pour les intégrales des différents termes du premier membre telles que K reste nul.

Il semble, en effet, bien vraisemblable *a priori* que ces limites pourront être très éloignées de celles qui correspondent aux conditions normales de pression et de température sous lesquelles nous opérons habituellement, se rapprocher, par exemple, du zéro absolu, des pressions infiniment petites ou infiniment grandes, etc. Pour citer un exemple, il semble bien, d'après ce que l'on sait des vapeurs, qu'au point critique où la vapeur et le liquide se confondent, l'équation d'équilibre doit tendre vers la forme d'une identité $0 = 0$. Cela permettrait de déterminer K si l'on pouvait intégrer l'équation des tensions de vapeur entre les températures actuelles et le point critique. Ce n'est qu'avec une équation rigoureusement exacte que l'on pourrait tenter un semblable calcul.

CHAPITRE XII.

RÉSUMÉ.

Arrivé au terme de cette étude, je crois devoir résumer les résultats obtenus sur les équilibres chimiques, mais auparavant je vais chercher à préciser la place qu'occupe dans la chimie cette branche de la science.

Pour éclairer cette question, je prendrai encore comme terme de comparaison les systèmes purement mécaniques. L'étude de ces derniers peut se diviser en trois parties :

Cinématique,
Dynamique,
Résistances passives,

que l'on retrouve identiques dans les systèmes chimiques.

Le premier objet des études chimiques est l'étude des combinaisons chimiques indépendamment des circonstances qui amènent leur production, étude des proportions suivant lesquelles les corps se combinent, étude des propriétés des différents corps simples ou composés permettant de les distinguer les uns des autres, étude des phénomènes qui accompagnent les réactions chimiques : dégagement de chaleur et d'électricité. Les lois les plus importantes relatives à cette première partie de la chimie ont été établies au commencement de ce siècle, leur découverte a marqué les débuts de la chimie comme science véritable. C'est d'une façon analogue que la cinématique étudie les déplacements des différents organes, des machines, leurs propriétés générales, le transport du travail mécanique qu'ils peuvent effectuer indépendamment des circonstances qui peuvent les mettre en mouvement. Si, à première vue, il peut sembler y avoir des différences importantes entre ces

parties corrélatives de deux sciences voisines, c'est que, pouvant construire les organes des machines et les varier à l'infini, nous avons pour leur étude des facilités considérables que nous ne rencontrons pas en chimie. Il faut imaginer, par la pensée, un sauvage intelligent tombant dans notre monde civilisé et étudiant les machines qu'il y rencontre, locomotives, roues hydrauliques, sans pouvoir en construire de nouvelles ni modifier les anciennes. C'est là notre situation vis-à-vis des corps naturels, véritables machines dont nous pouvons seulement observer les déformations normales, sans les modifier par l'expérimentation.

Le second objet de la chimie est l'étude des circonstances qui amènent les déformations, les transformations réciproques des corps en présence, déformations dont l'étude particulière a dû, bien entendu, être faite antérieurement, de même que l'étude dynamique du mouvement d'une machine doit être précédée de l'étude cinématique de ses organes. Les lois relatives aux proportions des corps qui entrent en réaction établissent entre les déplacements chimiques des divers corps en présence, des liaisons semblables à celles qui existent entre les divers organes d'une machine reliée par des articulations, engrenages de forme déterminée et invariable. Nous n'avons pas besoin cependant, pour étudier le mouvement d'une machine, d'avoir une connaissance complète de ses organes, de savoir s'ils sont en bois ou en fer, si les transmissions se font par engrenages ou par courroies. Il nous suffit de connaître la grandeur des déplacements correspondants des diverses parties de la machine compatibles avec les liaisons. De même pour les études de dynamique chimique, nous n'avons pas besoin de connaître toutes les propriétés des corps en présence, il nous suffit de connaître les changements de volume, dégagement d'électricité et de chaleur, compati-

bles avec les liaisons du système, c'est-à-dire correspondant à une réaction chimique déterminée.

En chimie comme en mécanique, l'étude du mouvement, de la déformation d'un système, peut être ramenée à l'étude de l'équilibre. Tout système hors d'équilibre se déplace pour arriver à une position d'équilibre stable. Connaissant les conditions de l'équilibre, nous pouvons prévoir immédiatement le sens du déplacement d'un système quelconque.

C'est cette branche de la chimie qui a fait l'objet exclusif du présent mémoire.

La troisième partie, qui a trait aux résistances passives, ne présente en mécanique qu'une importance tout à fait secondaire, parce que, connaissant les lois qui régissent ces résistances, nous nous arrangeons dans nos machines pour les faire disparaître à peu près complètement. Dans les systèmes chimiques que nous devons prendre comme nous les trouvons, ces résistances jouent un rôle considérable, la connaissance exacte de leurs lois présenterait une importance très grande. Les résistances passives se manifestent par l'impossibilité où se trouvent certains systèmes hors d'équilibre de se rapprocher de leurs positions d'équilibre stable. Elles se distinguent des conditions influant sur l'équilibre, des facteurs de l'équilibre ou forces, en ce qu'elles s'opposent également au déplacement dans tous les sens comme le fait le frottement, ne déterminent jamais de mouvement dans aucune direction. Les résistances passives sont le plus grand obstacle que nous rencontrions dans la production des réactions chimiques déterminées, la découverte des lois qui les régissent est peut-être le plus grand pas qui reste à faire dans la chimie; la connaissance de ces lois permettrait, sinon d'annuler ces résistances passives, au moins de les tourner dans tous les cas par des artifices convenables.

Par l'importance si grande des quelques procédés em-

piriques que nous possédons actuellement pour échapper à l'influence de ces résistances passives, on peut prévoir le champ immense ouvert à la chimie du jour où nous aurons une connaissance des lois de ces phénomènes aussi complète que celle que nous avons des lois du frottement. Les procédés empiriques employés actuellement :

Élévation de température,
Lumière,
Action de présence,
Germes organisés,

ont été indiqués par des recherches faites au hasard, des tâtonnements qui exigent un travail énorme pour n'arriver parfois à aucun résultat; qu'il nous suffise de rappeler les tentatives sans nombre de synthèses organiques restées infructueuses.

Revenant maintenant à l'objet spécial de ce mémoire, l'équilibre chimique, je vais rappeler rapidement les résultats acquis.

Un système chimique renfermant des corps correspondant aux deux états opposés d'une même réaction, par exemple un mélange CO^2, CO et O renfermant les corps CO^2 d'une part, CO et O de l'autre, correspondant aux deux états opposés de la réaction

$$CO^2 = CO + O,$$

est dit en équilibre par rapport à cette réaction chimique lorsqu'il ne peut éprouver de déformation chimique, c'est-à-dire voir varier les proportions relatives des corps en présence par le fait de l'accroissement dans un sens ou dans l'autre de la réaction chimique considérée, que par suite des variations de certaines conditions, et de plus qu'il revient à son état primitif lorsque les conditions

qui ont varié reviennent à leur état primitif. En un mot, un système est dit en équilibre que lorsqu'il ne peut éprouver que des déformations réversibles.

A chaque réaction dont un système chimique peut être le siège, correspond un état d'équilibre particulier. Dire qu'un système est en équilibre doit être considéré comme une expression dénuée de sens tant que l'on n'a pas spécifié par rapport à quelle réaction on considère l'équilibre. Pratiquement, on se dispense généralement de le faire, parce que dans la plupart des cas il n'y a pas d'équivoque possible au sujet de la réaction que l'on considère.

La réversibilité, caractère nécessaire de l'équilibre, est souvent masquée par les résistances passives qui s'opposent à toute déformation dans une direction quelconque. C'est le cas du système

$$HCl + O = HO + Cl,$$

qui vers 400 degrés n'éprouve encore aucune transformation, quelle que soit la composition initiale du mélange. On peut, dans certains cas, tourner cette difficulté, en faisant intervenir une action de présence qui rende possible les transformations chimiques du système. Les actions de présence n'ont aucune influence sur l'état d'équilibre d'un système.

Les conditions qui influent sur l'état d'équilibre d'un système, et que j'ai appelé les *facteurs* de l'équilibre, sont :

Facteurs externes :

Pression.
Température.
Force électromotrice.

Facteurs internes :

État chimique
État physique } des corps en présence.
Condensation

Le sens de la déformation d'un système produit par la variation d'un des facteurs de l'équilibre est défini par la loi suivante de réciprocité, que j'ai proposé d'appeler *loi d'opposition de l'action à la réaction :*

Toute variation d'un facteur de l'équilibre amène une transformation du système qui tend à faire éprouver au facteur considéré une variation de signe contraire à celle qu'on lui a communiquée.

C'est-à-dire que toute élévation de température provoque une réaction avec absorption de chaleur, toute élévation de pression une réaction avec diminution de volume, de même pour la force électromotrice. C'est le cas de la fusion, de la volatilisation de tous les corps, des transformations dimorphiques de l'iodure d'argent, de la boracite, de la dissociation du carbonate de chaux, de l'acide carbonique, de la solubilité des sels; cette dernière croît ou décroît avec la température suivant le signe de la chaleur de dissolution. Toutes les fois que l'on voit une réaction chimique amenée par une élévation de température se produire avec un dégagement de chaleur, on peut être assuré qu'elle n'est pas réversible dans les conditions où elle s'est produite. On se trouve en présence d'un système maintenu hors d'équilibre par des résistances passives; l'élévation de température a seulement, en détruisant ces résistances passives, permis au système de se rapprocher d'un état normal d'équilibre. C'est ainsi que se produit la transformation de certains oxydes métalliques en oxydes cuits, du phosphore blanc en phosphore rouge.

Cette loi d'opposition de l'action à la réaction n'est autre que la condition de stabilité de l'équilibre. Dans le cas où la déformation chimique du système peut se produire sans entraîner de variation d'un ou de plusieurs des facteurs de l'équilibre, on se trouve en présence d'un cas d'équilibre indifférent. C'est-à-dire qu'une variation

infiniment petite du facteur considéré suffit pour entraîner la transformation totale du système. C'est le cas de la fusion, de la volatilisation de l'eau, de la dissociation du carbonate de chaux, de l'électrolyse des sels à température constante. Une variation infiniment petite de la pression, de la force électromotrice, provoque une réaction complète.

En faisant varier simultanément plusieurs des facteurs de l'équilibre, on peut compenser leur action mutuelle de façon à ce que le système n'éprouve aucune déformation. Les deux principes de la thermodynamique montrent que la relation entre les variations simultanées des facteurs de l'équilibre correspondant à une déformation nulle est donnée par l'équation différentielle

$$\alpha \frac{dT}{T} + \beta \frac{dE}{E} + \gamma \frac{dP}{P} = 0,$$

dans laquelle α, β, γ représentent les quantités d'énergie gagnées par le système sous forme de chaleur, électricité et travail dans une même transformation effectuée à température, pression et forme électromotrice constantes.

Pour intégrer cette équation, il faut demander à l'expérience les relations qui existent entre α, β, γ et les variables indépendantes T, E, P. Pour la compléter, en tenant compte de la condensation relative des corps en présence, il faut également demander à l'expérience les lois qui régissent ces phénomènes. On ne peut alors obtenir que des résultats approchés ne présentant plus les mêmes caractères de rigueur que ceux qui ont été résumés en premier lieu.

On est arrivé ainsi, pour les systèmes gazeux, à la formule

$$0{,}002 \sum n \log \frac{p}{T} - \int \frac{L' dT}{T^2} = \text{constante},$$

en admettant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et

négligeant les volumes des corps qui se séparent à l'état solide ou liquide, et pour les dissolutions à la formule

$$0{,}002 \sum n i \log C - \int \frac{L\,dT}{T^2} = \text{constante.}$$

Dans ces formules, les lettres ont la signification suivante :

L et L', chaleur latente de réaction, à pression et volume constants;
n, n', n'', nombres de molécules entrant simultanément en réaction pour dégager la quantité de chaleur L;
p, p', pressions individuelles des différents gaz;
C, C', concentration des différents corps dissous;
i, i', coefficients proportionnels à l'abaissement moléculaire du point de congélation.

La constante de l'intégration ne peut pas être déterminée d'une façon complète dans l'état actuel de nos connaissances; mais il est possible d'établir des relations entre les constantes des réactions voisines, en s'appuyant sur une loi expérimentale générale, dite *loi d'équivalence* des systèmes en équilibre et qui s'énonce ainsi :

Deux éléments équivalents dans un système en équilibre, c'est-à-dire qui peuvent se substituer l'un à l'autre sans altérer l'état d'équilibre, seront encore équivalents dans tout autre système où ils pourront se substituer l'un à l'autre, et, de plus, se feront mutuellement équilibre s'ils sont opposables l'un à l'autre.

On peut citer comme exemple l'égalité des tensions de vapeur de l'eau et de la glace au point de fusion; l'égalité des coefficients de solubilité de deux hydrates d'un sel à leur point de transformation, etc.

C'est cette loi expérimentale qui sert en statique de base à la définition des forces.

Il en résulte pour les phénomènes chimiques que la constante d'une réaction complexe est égale à la somme algébrique des constantes relatives aux réactions simples

de combinaison ou de décomposition dans lesquelles peut être décomposée la réaction complexe.

Il est probable qu'il existe des relations simples entre les constantes des réactions élémentaires, mais ces relations ne sont pas encore connues d'une façon exacte.

TROISIÈME PARTIE

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

CHAPITRE XIII.

Je me suis, dans ce travail, systématiquement abstenu de formuler aucune hypothèse, non pas que je méconnaisse l'intérêt qu'elles peuvent présenter dans les recherches scientifiques, mais en chimie il a été fait un tel abus d'hypothèses, présentées par leurs auteurs comme autant de vérités évidentes ou démontrées par l'expérience, que leur emploi dans cette science est tombé dans un certain discrédit. Ainsi, craignant d'infirmer les résultats obtenus en les rapprochant des considérations théoriques, même les plus plausibles, j'ai réservé un sujet aussi délicat pour ce dernier chapitre, placé après les conclusions elles-mêmes.

Les hypothèses peuvent jouer un double rôle : servir d'abord à résumer, dans un énoncé simple, des lois expérimentales multiples. Si elles se montrent dans tous les cas d'accord avec les faits, elles finissent par perdre tout caractère hypothétique et par prendre la valeur de véritables lois physiques. C'est à cet état qu'est arrivée aujourd'hui la loi d'Ampère sur l'action mutuelle des courants élémentaires, ou encore le théorème de Carnot

auquel les vérifications expérimentales *a posteriori* ont donné une consécration beaucoup plus effective que les démonstrations directes reposant sur l'impossibilité du mouvement perpétuel. De semblables lois élémentaires permettent à l'esprit d'embrasser d'une façon beaucoup plus nette l'ensemble des faits et contribuent ainsi puissamment au développement de la science.

Les hypothèses peuvent encore servir comme moyen d'investigation en guidant vers des recherches nouvelles, mais à ce point de vue leur efficacité me semble bien moins grande qu'on ne le croit parfois. Les découvertes qu'on leur attribue sont dues le plus souvent uniquement à l'esprit d'observation des savants qui les ont employées; la meilleure preuve en est qu'en dehors des mains des expérimentateurs, les hypothèses les plus exactes sont toujours restées stériles. Les théories relatives aux équilibres chimiques en fournissent, comme je vais le montrer, le meilleur exemple.

Fonction caractéristique de M. Massieu. — Avant de formuler aucune hypothèse au sujet des équilibres chimiques, je rappellerai brièvement la définition de deux fonctions mathématiques : l'*entropie* de Clausius et la *fonction caractéristique* H′ de M. Massieu, qui jouent un grand rôle dans la théorie mécanique de la chaleur; et je montrerai comment les lois établies précédemment peuvent être exprimées au moyen de ces fonctions.

L'entropie S est l'intégrale non définie de l'expression $\frac{dQ}{T}$ qui, d'après le second principe, est une différentielle exacte pour toutes les transformations réversibles :

$$S = \int \frac{dQ}{T}.$$

Il est préférable, pour le sujet qui nous occupe ici, de

mettre cette fonction sous une forme particulière, en prenant comme variables indépendantes les facteurs de l'équilibre P, T, E. On a pour cela :

$$dQ = dU - APdV - A'EdI.$$

En appelant dV et dI, les variations du volume et de la quantité d'électricité correspondant au dégagement de chaleur dQ. D'où l'on tire :

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{APdV}{T} + \frac{A'EdI}{T}$$
$$= d\left(\frac{U}{T}\right) + \frac{UdT}{T^2} + Ad\left(\frac{PV}{T}\right) - AVd\left(\frac{P}{T}\right) + A'd\left(\frac{EI}{T}\right) - A'Id\left(\frac{E}{T}\right).$$

D'où il vient, pour la valeur de S :

$$S = \frac{U}{T} + \frac{APV}{T} + \frac{A'EI}{T} - \int Ud\left(\frac{1}{T}\right) - A\int Vd\left(\frac{P}{T}\right) - A'\int Id\left(\frac{E}{T}\right).$$

La fonction caractéristique H′ de M. Massieu est par définition :

$$H' = ST - U - APV - A'EI;$$

d'où il vient :

$$H' = -T\left[\int Ud\left(\frac{1}{T}\right) + A\int Vd\left(\frac{P}{T}\right) + A'\int Id\left(\frac{E}{T}\right)\right].$$

Je rappellerai ici les relations connues, qui permettent d'exprimer U, V, I en fonction de H′. Je les ai seulement généralisées de façon à tenir compte des phénomènes électriques :

$$U = T\frac{dH'}{dT} + P\frac{dH'}{dP} + E\frac{dH'}{dE} - H',$$
$$V = -\frac{1}{A}\frac{dH'}{dP},$$
$$I = -\frac{1}{A'}\frac{dH'}{dE}.$$

Ceci posé, je vais montrer que l'on peut exprimer très simplement au moyen de la fonction H′ la condition générale d'équilibre établie pour les systèmes chimiques ho-

mogènes ou hétérogènes, en excluant seulement le cas de mélanges liquides de composition variable :

$$\alpha \frac{dT}{T} + \beta \frac{dE}{E} + \gamma \frac{dP}{P} = 0.$$

Remarquant que l'on a les relations :

$$\alpha = \sum n(U + APV + A'EI),$$
$$\beta = -A'EI,$$
$$\gamma = -APV,$$

il vient

$$\sum n \left(\frac{dH'}{dT} dT - \frac{H'}{T} dT + \frac{dH'}{dP} dP + \frac{dH'}{dE} dE\right) = 0;$$

ou, après division par T :

$$\sum n \left(\frac{dH'}{T} - \frac{H'}{T^2}\right) = 0;$$

c'est-à-dire

$$\sum nd \left(\frac{H'}{T}\right) = 0,$$

qui donne par intégration

$$\sum n \frac{H'}{T} = K.$$

La constante K dépend de la constante arbitraire de l'entropie S renfermée dans $\frac{H'}{T}$. On peut disposer arbitrairement de cette constante de façon à annuler K.

L'équation se réduit alors, après multiplication par T, à :

$$\sum nH' = 0 \text{ (*)};$$

(*) M. Duhem avait déjà indiqué cette relation pour les systèmes présentant une tension fixe de vapeur ou de dissociation : la vaporisation de l'eau, la dissociation du carbonate de chaux, des sels ammoniacaux. La démonstration que j'en donne est beaucoup plus générale, puisqu'elle s'applique à tous les systèmes en équilibre, sous la seule réserve que leur composition reste invariable, et aux systèmes gazeux homogènes sans aucune restriction.

H′ et par suite S représentent alors des intégrales parfaitement définies. Je dois dire pourtant qu'il n'est pas absolument démontré que l'on puisse, dans tous les cas, annuler K. On est seulement conduit à l'admettre comme généralisation de la loi d'équivalence qui exige que, pour un cycle fermé de réactions, on ait entre les constantes la relation :

$$K + K' + \ldots = 0,$$

condition qui est évidemment satisfaite si toutes ces constantes sont séparément nulles.

On voit donc que, dans tout système en équilibre, la fonction H′ rapportée à des quantités équivalentes de matières prises sous les différents états opposés de l'équilibre a la même valeur quel que soit le nombre d'état différents du même corps ou système de corps existant simultanément à l'état d'équilibre.

Ainsi pour les systèmes *glace*, *eau*, *vapeur*, à zéro, on aura

$$H'_1 = H'_2 = H'_3.$$

Pour l'iode *solide*, *vapeur*, *dissous*, on aura la même égalité.

On remarquera que cette équation d'équilibre présente de grandes analogies avec celles de l'équilibre des systèmes mécaniques. Si l'on appelle m, m',... le nombre de molécules des divers composés en présence, on a

$$n = dm,$$

et, par suite, pour l'équation d'équilibre

$$\sum H' dm = 0.$$

Pour les systèmes mécaniques, l'équation générale d'équilibre est

$$\sum F dx = 0,$$

H′ et F ne dépendent que de l'état actuel de chacun des corps en présence, dm et dx, au contraire, ne dépendent que des liaisons qui régissent les déplacements compatibles du système. H′ est donc la véritable mesure de la force chimique de chaque corps ; c'est une grandeur inhérente au corps et indépendante des conditions dans lesquelles ils se trouve placé. On peut considérer cette force comme la résultante des forces chimiques élémentaires ou facteurs de l'équilibre : pression, température et force électromotrice, de même que la force totale d'un ressort en acier aimanté serait la résultante des trois forces élémentaires : pesanteur, tension élastique et attraction magnétique.

Cherchons maintenant quelles sont les propriétés simples que l'on pourrait attribuer à la matière pour que les lois ci-dessus énoncées en découlent. La vérification progressive de ces propriétés aujourd'hui hypothétiques finira, si elles sont exactes, par leur donner un caractère de certitude aussi grand que celui des deux principes de la thermodynamique.

Principe de Clausius. — Clausius a énoncé, il y a longtemps déjà, l'hypothèse que toutes les transformations non réversibles de la matière qui peuvent se produire amenaient une diminution de l'entropie. C'est-à-dire qu'en passant d'un état à un autre en suivant un trajet non réversible, la somme

$$\int \frac{dQ}{T}$$

était plus petite qu'en suivant un trajet réversible. Cette somme d'ailleurs est la même, d'après le théorème de Carnot, pour tous les trajets réversibles réunissant deux mêmes états du système. Quelques savants semblent admettre que c'est là une loi dont l'exactitude a été défi-

nitivement établie par Clausius. Sa démonstration repose en réalité sur un postulatum : *Impossibilité de faire passer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud sans une compensation équivalente*, qui n'est pas évident par lui-même (*) et saurait encore moins être démontré directement par l'expérience. Les conséquences de cette loi vérifiées expérimentalement sont encore très peu nombreuses; on ne peut guère citer que le mélange de gaz à des pressions différentes, le contact de corps à des températures différentes. Avant d'admettre d'une façon définitive son exactitude, il faudra s'appuyer sur un nombre de faits plus considérable. Un grand nombre de calculs et de formules ont néanmoins été édifiés sur cette donnée, mais ils n'ont conduit jusqu'ici, au moins en ce qui concerne la chimie, à aucun résultat pratique un peu important. Cette hypothèse entre les mains des mathématiciens est restée stérile, pourtant elle pouvait conduire à prévoir le principe général d'opposition de l'action et de la réaction auquel nous sommes arrivés, M. Van T'Hoff et moi, par des considérations purement expérimentales.

Considérons un système en équilibre à la température T, échauffons-le à pression constante à la température $T+dT$. Pour rester à l'état d'équilibre, il devra éprouver une transformation chimique dont la chaleur latente de réaction à la température T' sera désignée par L. A la température $T+dT$ cette chaleur de réaction deviendra

$$L-(c_1-c_2)\,dT.$$

Faisons décrire au système le cycle non réversible (**) :

(*) Bertrand, *Thermodynamique*, p. 266.

(**) Ce raisonnement est la généralisation d'un calcul semblable donné par M. Potier, *Journal de Physique*, février 1886.

1° Échauffement sans réaction de T à $T + dT$;
2° Réaction à la température $T + dT$;
3° Refroidissement sans réaction de $T + dT$ à T;
4° Réaction à la température T.

La variation de l'entropie suivant ce cycle doit être négative, ce qui donne, en appelant ε une quantité plus petite que l'unité :

$$\frac{(c_1 - c_2)\,dT}{T + \varepsilon dT} + \frac{L - (c_1 - c_2)\,dT}{T + dT} - \frac{L}{T} < 0;$$

et, par suite, quand dT tend vers 0 :

$$-\frac{L\,dT}{T^2} < 0,$$

en négligeant le terme

$$\frac{(c_1 - c_2)\,(1 - \varepsilon)\,\overline{dT}^2}{T^2},$$

qui est un infiniment petit du second ordre. Ce qui veut dire que la chaleur de réaction résultant de la transformation amenée par une variation de température est de même signe que cette variation de température, c'est-à-dire que toute élévation de température d'un système en équilibre amène une déformation correspondant à une absorption de chaleur. C'est bien là l'énoncé du principe d'opposition de l'action à la réaction en ce qui concerne la température.

En ce qui concerne la pression et la force électromotrice, le raisonnement serait de tout point semblable, je ne le répète pas. On verrait qu'en tenant compte de la loi de Mariotte les travaux latents de réaction aux pressions P et $P + dP$ s'annulent mutuellement et il ne reste que les différences des travaux de compression à réaction nulle.

Toute cette démonstration peut également être faite d'une façon assez simple en faisant intervenir la fonction H' :

on déduit, en effet, du principe de Clausius la condition

$$H'_1 > H'_2,$$

pour que le système puisse passer de l'état 1 à l'état 2. Il en découle immédiatement les résultats annoncés en mettant la fonction H′ sous la forme que je lui ai donnée plus haut et différenciant par rapport à T, P ou E.

Je ferai remarquer que le principe de Clausius, mis sous cette dernière forme, n'est autre que la condition de déplacement des systèmes mécaniques sous l'influence de forces dont la résultante n'est pas nulle

$$F_1 > F_2.$$

Un corps soumis à l'action de deux forces opposées et inégales se déplace dans le sens de la plus grande. C'est donc une analogie de plus entre la fonction H′ et les forces mécaniques.

L'exactitude incontestable de la loi générale de l'opposition de l'action et de la réaction donne donc une vérification nouvelle et importante du principe de Clausius. Il faut remarquer cependant que la vérification ne porte en réalité que sur des cycles comprenant deux transformations irréversibles égales et de signes contraires. Il en était de même dans les phénomènes rappelés plus haut; à la détente, au refroidissement irréversibles correspondaient une compression, un échauffement également irréversibles.

Principe de Gibbs. — Une seconde hypothèse, applicable aux équilibres chimiques, a été proposée par M. Gibbs il y a quinze ans. Elle est la suivante :

L'entropie d'un mélange gazeux à l'état de transformation chimique est la somme des entropies des gaz constituants. Lorsqu'on considère un mélange gazeux de composition invariable, ce principe peut être démontré en s'appuyant sur les lois expérimentales du mélange

des gaz. Mais dès que les rapports des masses en présence varient par le fait de réactions chimiques, il n'y a plus aucune démonstration possible ni rigoureuse, ni seulement approximative. Le principe en question n'est plus qu'une hypothèse absolument arbitraire. Pour justifier son emploi, il faut établir que les conséquences qui en découlent sont dans tous les cas conformes aux résultats de l'expérience.

L'hypothèse de M. Gibbs, appliquée aux mélanges gazeux, donne, par un calcul très simple, la loi complète de l'équilibre de semblables systèmes.

Appelons S l'entropie du mélange, S_1, S_2 ... celles des gaz constituants rapportés aux poids moléculaires et m_1, m_2 ... les nombres des poids moléculaires constituant actuellement le mélange. Nous aurons la relation

$$S = \sum m.S_1.$$

Une variation quelconque de pression et de température du mélange primitivement en équilibre amènera une transformation chimique. La variation de l'entropie correspondante sera

$$dS = \sum m.dS_1 + \sum S_1.dm.$$

La quantité de chaleur mise en jeu provient tant de la chaleur de réaction que du travail de détente et de la variation de température. Pour éliminer ces deux dernières faisons éprouver au même mélange les mêmes variations de pression et de température en supposant qu'il n'y ait pas de réaction chimique. La variation correspondante de l'entropie sera

$$d_1 S = \sum m dS_1.$$

Retranchant membre à membre, il vient

$$dS - d_1 S = \sum S_1.dm,$$

en observant que l'on a

$$dS - d_1 S = \frac{L}{T},$$

L étant la chaleur latente de réaction à pression et température constantes.

Appelant n, n' ... le nombre de molécules entrant simultanément en réaction qui représentent précisément dm, dm', et remarquant que l'on a

$$L = \sum nU + A\sum nPV,$$

il vient, en mettant l'entropie sous la forme que j'ai donnée antérieurement :

$$\sum n\int U d\left(\frac{1}{T}\right) + A\sum\int V d\left(\frac{P}{T}\right) = 0,$$

c'est-à-dire

$$\sum nH' = 0.$$

Dans l'équation ci-dessus $\sum n \cdot U$ n'est autre chose que la chaleur latente L′ de réaction à volume constant, on retombe donc bien ainsi sur la formule précédemment obtenue. Pour pouvoir l'intégrer, il faut connaître l'expression de V et de U en fonction de $\frac{P}{T}$ et de $\frac{1}{T}$.

La formule caractéristique de Clausius pour les gaz et vapeurs donne entre V, P et T la relation :

$$P = \frac{RT}{V-\alpha} + \frac{f(T)}{(V+\beta)^2},$$

d'où l'on peut tirer aisément $d\left(\frac{P}{T}\right)$ en fonction de V et substituer dans l'équilibre, à condition de prendre V comme variable indépendante. Mais l'on ne connaît pas l'expression correspondante de U ; le calcul

ne peut donc pas être poussé plus loin d'une façon complètement rigoureuse.

Dans la plupart des cas, le terme $\frac{f(T)}{(V+\beta)^2}$ est assez petit pour pouvoir être négligé. On a alors :

$$V = R\frac{T}{P} + \alpha.$$

Dans ce cas, on démontre aisément (*) que U est indépendant de V, c'est-à-dire

$$U = U_0 + \int_{T_0}^{T} c\,dT.$$

L'équation d'équilibre devient alors :

$$AR\sum n \log \frac{P}{T} + A\sum n\alpha\frac{P}{T} + \sum n \int U d\left(\frac{1}{T}\right) = K,$$

le second terme en α étant négligeable pour les gaz parfaits qui suivent la loi de Mariotte.

Cette formule repose à la fois sur le théorème de Carnot et sur le principe de Gibbs; l'intervention de ce dernier se fait exclusivement sentir sur la loi de l'équilibre isotherme que l'on peut aisément déduire de la formule générale.

Remarquant qu'à température constante on a, en considérant l'énergie interne comme indépendante de la pression :

$$\sum \frac{nT}{A} \int U d\left(\frac{1}{T}\right) = \text{constante},$$

il vient définitivement pour la condition d'équilibre isotherme

$$\sum n \int V dP = \text{constante},$$

(*) Bertrand, *Thermodynamique*, p. 148.

qui donne pour les gaz parfaits, en remarquant que $\frac{PV}{T} = \text{constante}$:

$$\sum n \log P = \text{constante},$$

ou

$$P^n P'^{n'} \ldots = \text{constante},$$

ce qui est bien la loi de l'équilibre isotherme établie par l'expérience.

Il y aura sans doute moyen d'étendre la même hypothèse aux mélanges liquides en attribuant à chaque corps une pression et une énergie individuelles fictives dont les sommes devront être égales à la pression et à l'énergie totales des mélanges. Ces pressions et ces énergies pourraient peut-être s'exprimer en fonction de la condensation seule de chacun des corps. On aurait ainsi la solution générale des problèmes d'équilibre chimique, à la constante près que renferme H'. Enfin, il existe bien vraisemblablement, comme je l'ai fait voir plus haut, des lois simples relatives à cette constante d'intégration, mais c'est à peine, dans l'état actuel, si l'on peut en entrevoir la nature; je ne hasarderai à ce sujet aucune hypothèse.

On remarquera que, dans ce cas encore, pour déduire de l'hypothèse de Gibbs toutes les conséquences mathématiques qui en découlent, il a fallu l'intervention de l'expérience. C'est elle seule qui a indiqué la place importante qu'il fallait donner dans les formules aux chaleurs latentes de réaction. M. Gibbs et après lui M. Duhem (*)

(*) M. Duhem a formulé récemment une réclamation de priorité au sujet de la formule d'équilibre des systèmes gazeux. Il soutient que cette formule telle que je l'ai donnée, après M. van T'Hoff, en faisant intervenir les chaleurs latentes de réaction découle immédiatement de celle qu'il a donnée après M. Gibbs, et que j'ai reproduite plus haut. Je ne saurais admettre cette

étaient arrivés par des calculs très pénibles à une formule :

$$\sum n \log P = N' - P' \log T - \frac{M}{T}$$

applicable seulement aux gaz parfaits, N', P', M étant trois constantes dont l'expression développée était trop complexe pour se prêter à une détermination directe. Une semblable formule n'était donc, au moins en ce qui concerne la température, susceptible d'aucune vérification expérimentale.

---

prétention, car M. Duhem n'a fait intervenir dans ses formules les chaleurs latentes que dans le cas de réactions sans changement de volume, et encore n'y est-il arrivé qu'en étendant aux gaz et vapeurs la loi de Dulong et Petit (Duhem, *Potentiel thermodynamique*, p. 44 à 98).

TABLE DES MATIÈRES.

Pages

INTRODUCTION 157
Historique 158
Applications pratiques 163
Division du travail 165
Unités de mesure 166

PREMIÈRE PARTIE.

LOIS RIGOUREUSES DE L'ÉQUILIBRE

CHAP. Ier. DE L'ÉQUILIBRE EN GÉNÉRAL 167
Nature des phénomènes chimiques 167
Nature de l'équilibre; réversibilité 171
Équilibres complexes 179
Des variétés de l'équilibre 180
Objet d'une étude sur les équilibres 183
Liaisons des systèmes en équilibre 184

CHAP. II. FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE 185
GÉNÉRALITÉS 185
FACTEURS EXTERNES 186
Chaleur 186
Température 186
Lumière 186
Électricité 188
Force électromotrice 188
Magnétisme 188
Travail 189
Pression 189
Condensation superficielle 189

Pages

FACTEURS INTERNES 190

Nature chimique. 190
État physique. 190
Condensation 191

ACTIONS DE PRÉSENCE 195

FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE ET FORCES MÉCANIQUES. 198

CHAP. III. LOI D'OPPOSITION DE LA RÉACTION A L'ACTION. . . . 200

Température. 201
Force électromotrice 207
Pression 208
Condensation 209

CHAP. IV. LOI DE L'ÉQUIVALENCE. 211

CHAP. V. LOIS NUMÉRIQUES DE L'ÉQUILIBRE 221

Existence de lois numériques. 221
Continuité de la fonction d'équilibre 222
Application de la thermodynamique 223

Historique. 225
Condition d'équilibre à déformation nulle 227
Application de la formule. 230
Formule des piles d'Helmholtz 236
Analogie avec la formule du travail virtuel. 239

DEUXIÈME PARTIE.

LOIS APPROCHÉES DE L'ÉQUILIBRE. 240

CHAP. VI. INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE D'ÉQUILIBRE. 242

Lois de Mariotte et de Gay-Lussac 243

CHAP. VII. ÉQUILIBRE ISOTHERME INDIFFÉRENT 246

Systèmes totalement hétérogènes 248
Systèmes partiellement homogènes 249
Dissociation de CaO, CO^2 250
Extension illégitime de la loi des tensions fixes de dissociation 252

Pages

CHAP. VIII. ÉQUILIBRE ISOTHERME DANS LES SYSTÈMES GAZEUX. 256

Dissolution des gaz 256
Tensions de vapeur des solutions salines 258
Condensation des gaz et des vapeurs par les corps poreux 259
Systèmes gazeux homogènes 260
Bromhydrate d'amylène 263
Acide carbonique 271
Hydrate de chlore 276
Bicarbonate d'ammoniaque 280
Tension de vapeur d'un mélange de liquides 281

CHAP. IX. ÉQUILIBRE ISOTHERME DES SYSTÈMES LIQUIDES . . . 285

Nature de la dissolution 285
Dissolution des corps solides 290
Forme des courbes de solubilité 294
Équilibre dans les dissolutions 299
Sulfate de mercure 301
Sulfates insolubles et carbonates alcalins 302
Action des acides sur les sulfures 304

CHAP. X. ÉQUILIBRES COMPLEXES 307

Systèmes hétérogènes 308
Hydrate de chlore 311
Solubilité des hydrates salins 314
Décomposition des sels par l'eau 318
Formation des précipités 319
Systèmes homogènes 326
Vaporisation des sels d'AzH^3 326
Dissolution des sels 329

CHAP. XI. CONSTANTE D'INTÉGRATION 334

Application de la loi générale d'équivalence 337
Tensions de vapeur 339
Tensions de dissociation 344
Dissociation de l'oxyde d'argent 347
Travail maximum 350
Dissociation des systèmes homogènes 351

CHAP. XII. RÉSUMÉ 357

TROISIÈME PARTIE.

Pages

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES 365

CHAP. XIII. 365

Fonction caractéristique de M. Massieu 366

Principe de Clausius 370

Principe de Gibbs 373

DISCOURS

PRONONCÉS AUX FUNÉRAILLES

DE M. DU SOUICH

INSPECTEUR GÉNÉRAL DES MINES EN RETRAITE

le 16 avril 1888.

DISCOURS DE M. LINDER

Vice-président du Conseil général des mines,

AU NOM DU CORPS DES MINES

Messieurs,

Quel que soit le nombre de jours que Dieu lui ait accordés ici-bas, l'homme juste paraît toujours trop tôt ravi à l'amour des siens et à l'estime de ceux qu'il a précédés dans la carrière. Depuis plusieurs années déjà, la retraite avait éloigné M. du Souich du Conseil général des mines qu'il avait présidé, mais il restait pour nous le modèle vivant de l'ingénieur de l'État, soucieux de conserver à son corps la réputation de dévouement, de probité, de désintéressement et de loyauté, dont nous sommes si fiers et que nous devons tous nous efforcer de maintenir.

Du Souich (Charles-Amable-Alban) est né à Amiens, le 6 avril 1812.

Entré, à 17 ans, à l'École polytechnique, d'où il sortit dans les mines, il fut, en 1835, chargé du service du sous-arrondissement minéralogique d'Arras, qu'il con-

serva jusqu'à sa promotion au grade d'ingénieur en chef, en 1852. Durant ces dix-sept années, il prit une part considérable aux travaux qui ont amené la découverte du prolongement du bassin houiller de la Belgique et du Nord dans le département du Pas-de-Calais et doté la France d'une source féconde de richesse et de travail.

Par sa science géologique et ses conseils judicieux, il éclaira les explorateurs sur les résultats à attendre de leurs sondages, régularisa leurs recherches et, pendant plusieurs années, fit succéder un calme prudent à la fièvre d'exploration qui agitait le pays. Puis continuant son œuvre, il poursuivit avec une persévérante énergie l'étude de la constitution du sol du Pas-de-Calais et en consigna les résultats sur une carte, dont les indications permirent d'imprimer aux recherches la méthode et la sûreté qui leur avaient fait défaut jusqu'alors.

Sous son impulsion désintéressée et dévouée, plusieurs Compagnies se réorganisèrent, reprirent leurs explorations et parvinrent, en peu d'années, de 1847 à 1852, à conquérir un bassin houiller de 40 kilomètres de longueur, comprenant des concessions qui comptent aujourd'hui parmi les plus importantes de la France.

La croix de la Légion d'honneur, en 1850, une médaille d'honneur à l'Exposition universelle de 1855 furent la récompense bien méritée des services exceptionnels rendus par M. du Souich à l'occasion de cette brillante découverte.

Appelé, en 1852, comme ingénieur en chef, à la direction de l'arrondissement minéralogique de Saint-Étienne, M. du Souich dut quitter Arras et s'éloigner d'une contrée, à laquelle le rattachaient ses plus chers travaux et où son caractère et son mérite étaient tellement appréciés, que le Conseil général du Pas-de-Calais crut devoir, par un vote unanime et spontané, réclamer son maintie dans le département.

Dans la Loire, M. du Souich conquit rapidement une influence égale à celle dont il avait joui dans le Nord. Il apporta dans son nouveau service le même dévouement absolu au devoir, le même désintéressement dans ses conseils, et plus d'une fois des Compagnies rivales durent à son sage esprit de conciliation la fin de difficultés, dont elles avaient gravement à souffrir.

Il quitta Saint-Étienne, en 1861, après avoir, pendant deux années, dirigé l'École des mineurs conjointement avec le service ordinaire; l'administration venait de l'appeler à Paris, pour y prendre le service des appareils à vapeur de la Seine et, plus tard, celui des carrières. Dès cette époque, sa connaissance approfondie de l'art et de la législation des mines, sa valeur incontestée comme ingénieur, son jugement droit et sa grande honorabilité désignaient M. du Souich pour les fonctions les plus élevées du Corps des mines. Il fut promu au grade d'inspecteur général de 2e classe en 1866, élevé à la 1re classe en 1872, appelé, en 1879, à la vice-présidence du Conseil général des mines. Il présidait en outre la Commission spéciale de la carte géologique détaillée de la France, la Commission centrale des machines à vapeur, la Commission consultative du matériel fixe des chemins de fer construits par l'État; il siégeait dans d'autres assemblées importantes et au Conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine, dont il est resté membre jusqu'à sa mort.

Il avait été promu au grade d'officier de la Légion d'honneur, par décret du 13 juillet 1862, et à celui de commandeur, le 19 juillet 1880.

La retraite a enlevé M. du Souich à la carrière active en avril 1882. Les regrets unanimes du Corps des mines l'y ont suivi, particulièrement ceux du Conseil général qu'il avait présidé et qui perdait en lui un guide aussi sûr et éclairé que bienveillant et sympathique.

L'homme privé ne le cédait point en lui à l'homme public. Si celui-ci se faisait apprécier de tous par l'étendue de son savoir, la sagacité de son esprit, la rectitude de son jugement, la parfaite loyauté de son caractère, l'homme privé se montrait riche des qualités du cœur, des belles et modestes vertus du chrétien. Bienveillant à tous, il conservait pour les siens des trésors de tendresse et de dévouement.

Sans reproche, il vit venir la mort sans peur, oubliant, jusque dans son agonie, ses propres souffrances pour songer à la santé et au soulagement de ceux qu'il aimait. Sa pieuse compagne, femme forte de l'Évangile, l'a soutenu dans ses derniers moments comme elle l'avait soutenu dans les épreuves douloureuses que chacun dans ce monde rencontre sur sa route. Cette union parfaite leur a permis de transmettre à leurs enfants leur solide vertu : l'aîné, donnant son sang à la France, est revenu, glorieux mutilé, de la douloureuse campagne de 1870; une de leurs filles, se sacrifiant aux pauvres et aux déshérités, est morte sous la bure des sœurs de Saint-Vincent de Paul.

Le court exposé de cette belle vie est un exemple pour nous, messieurs. Bien que, mêlé par ses fonctions aux affaires les plus considérables du pays, M. du Souich meurt, sans avoir augmenté son patrimoine; mais il laisse aux siens un héritage d'honneur et de probité légendaires, dont ils doivent être fiers.

Quant à nous, mes chers camarades, efforçons-nous de ressembler à ce modèle des ingénieurs et conservons soigneusement dans nos cœurs, pour les imiter, le souvenir de ses vertus.

DISCOURS DE M. TROOST

Membre de l'Institut,

AU NOM DU CONSEIL D'HYGIÈNE PUBLIQUE ET DE SALUBRITÉ DU DÉPARTEMENT DE LA SEINE.

Messieurs,

Je ne veux pas laisser refermer cette tombe sans rendre, au nom du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine, un suprême hommage au collègue éminent dont nous déplorons la perte.

M. Linder vous a, dans un langage ému, rappelé la vie et les travaux de M. du Souich; il vous a dit les services rendus par le savant, par l'habile et consciencieux ingénieur des mines. Toute sa science, toute l'expérience acquise dans sa longue carrière, M. du Souich les a, au Conseil d'hygiène, consacrées à la solution des problèmes incessants, que soulèvent de nombreuses industries et de multiples causes d'insalubrité, au milieu d'une population aussi condensée que celle du département de la Seine.

Il siégea d'abord au Conseil, à raison de ses fonctions, comme ingénieur en chef du département, et le quitta lorsqu'il fut nommé inspecteur général; mais son souvenir y était resté vivant, et quand la mort de M. Combes laissa une place vacante, M. du Souich fut élu, à l'unanimité, membre titulaire.

Il s'en montra très heureux, et jusqu'au dernier moment, malgré l'affaiblissement de sa santé, il ne cessa d'apporter le concours le plus actif à nos travaux. Personne n'était plus assidu à nos séances, personne n'y montrait un zèle et un dévouement plus soutenus.

Dans ses rapports toujours consciencieusement étudiés, aucun élément d'information n'était négligé, toutes

les faces des questions étaient discutées. M. du Souich s'y attachait à bien faire ressortir les droits incontestables de l'industrie, en même temps que les justes exigences de l'hygiène des ouvriers et de la salubrité publique ; et toujours il savait trouver des solutions équitables pour satisfaire à la fois des intérêts souvent opposés, et en apparence inconciliables.

Grâce à la compétence exceptionnelle de M. du Souich, les questions soumises au Conseil ont souvent pris un caractère général, et les délibérations sont devenues les éléments de prescriptions administratives applicables à la France entière. Ainsi, c'est d'après ses conclusions qu'a été réglementée l'industrie aujourd'hui si répandue du Celluloïd, sa fabrication, son ouvraison, son emmagasinement. C'est également M. du Souich qui a formulé les conditions à imposer, dans l'intérêt de la santé publique, aux fabriques de superphosphates et à celles de sulfate d'ammoniaque, qui ont pris, depuis une vingtaine d'années, un si grand développement. Enfin, il était celui qui connaissait le mieux l'industrie des hydrocarbures, ses usines de distillation et de rectification, ses dépôts, ses débits, etc.

L'étendue et la variété de ses connaissances lui permettaient d'intervenir dans toutes les discussions, et toujours ses avis étaient écoutés avec une respectueuse déférence.

Pendant vingt ans, M. du Souich a été une des lumières du Conseil d'hygiène, qui conservera le souvenir du savant, de l'homme bon et consciencieux, qui a fait du sentiment du devoir la règle et l'honneur de toute sa vie.

Au nom de tous les membres du Conseil, adieu cher collègue, adieu.

DE L'INFLUENCE DES MOUVEMENTS DU SOL ET DES VARIATIONS DE LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE SUR LES DÉGAGEMENTS DE GRISOU

Par M. G. CHESNEAU, ingénieur des mines.

I. — INTRODUCTION.

L'influence des phénomènes physiques naturels sur le dégagement du grisou dans les mines de houille est une question encore très obscure, malgré l'importance qui s'y attache au point de vue de la sécurité des ouvriers mineurs. Admise par les uns, contestée par les autres, elle s'offre comme un vaste champ d'études, peut-être stériles, mais à coup sûr très intéressantes, et les lois qui la régissent ne pourront être dégagées, comme dans tout phénomène résultant de causes multiples et variables, que par de nombreuses expériences, offrant un caractère de certitude réellement scientifique, faites en tenant compte de toutes les perturbations dues à l'irrégularité de l'extraction et du gisement exploité, interprétées enfin avec rigueur, et surtout sans parti pris.

Parmi ces phénomènes physiques, sur lesquels nous n'avons aucune action directe, deux seulement ont été jusqu'à présent étudiés ou indiqués comme ayant une influence possible sur les dégagements de grisou : ce sont

les variations de la pression atmosphérique et les mouvements de l'écorce terrestre. Le but des expériences que j'ai entreprises à partir du 1er février 1886, dans une fosse grisouteuse de la compagnie des mines d'Anzin, et dont les premiers résultats ont été indiqués dans les *Annales des Mines* (*), est d'étudier l'influence, sur les dégagements de grisou, de ces deux séries de phénomènes; qu'il me soit permis d'adresser ici l'expression de ma profonde gratitude aux ingénieurs de la compagnie d'Anzin, qui ont bien voulu s'associer à mes recherches, MM. François, ingénieur en chef des travaux de la compagnie d'Anzin, Daumont, ingénieur divisionnaire, et Lacroix, ingénieur de la fosse d'Hérin, et de remercier de leur dévouement et de leur zèle, MM. les gardemines attachés à l'École des maîtres-mineurs de Douai, Maris, Cambessédès et Poteau, grâce auxquels des observations journalières sur les mouvements du sol ont pu être faites parallèlement aux mesures de grisou effectuées dans la fosse d'Hérin.

Avant d'exposer les résultats des observations que nous avons faites dans le courant de 1886, nous croyons utile de résumer pour chacun des deux phénomènes, variations barométriques et mouvements de l'écorce terrestre, les études faites jusqu'à ce jour en vue de déterminer leur action sur les dégagements de grisou, et les considérations théoriques au moyen desquelles on peut tenter d'expliquer cette influence.

II. — ACTION DE LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE SUR LES DÉGAGEMENTS DE GRISOU.

Le point de départ des recherches sur les dégagements de grisou devrait être une étude approfondie de l'état

(*) 8e sér., t. IX, p. 258, année 1886, 2e livr.

sous lequel ce gaz se trouve renfermé dans la houille. Malheureusement cette question est loin d'être élucidée, et la solution en est plus difficile encore que celle de la formation de la houille, sur laquelle les avis sont si partagés.

Les dégagements subits de quantités énormes de grisou, arrivant à produire des effets mécaniques considérables tels que projection de blocs de houille, de berlines, de portes d'aérage, qui se produisent fréquemment dans certaines mines de la Belgique, semblent prouver que le grisou est renfermé dans les pores de la houille sous une pression considérable, et peut même parfois y remplir des cavités d'une certaine étendue dans lesquelles il est probablement à l'état liquide.

Dans d'autres cas, au contraire, il semble que le grisou soit *occlus* ou *dissous* dans les pores de la houille, de même que le charbon à l'état de division extrême absorbe sous la pression atmosphérique plusieurs fois son volume de certains gaz. Ainsi des houilles considérées comme tout à fait exemptes de grisou, dégagent plusieurs fois leur volume de carbure d'hydrogène sous la cloche d'une machine pneumatique.

On conçoit difficilement, dans le premier cas, comment une faible dépression barométrique de quelques millimètres de mercure peut favoriser le dégagement de gaz emprisonnés sous des pressions atteignant plusieurs centaines d'atmosphères; dans le second cas, au contraire, il est fort possible qu'une légère variation de la pression atmosphérique dérange l'état d'équilibre d'absorption du grisou par le charbon et qu'un dégagement de gaz en soit la conséquence; mais, même en admettant que, dans tous les cas, le grisou soit simplement comprimé sous forte pression dans les pores de la houille, il est vraisemblable que, dans les surfaces mises à nu, il s'établit à l'intérieur de la houille et jusqu'à une certaine profondeur, un ré-

gime d'équilibre stable d'écoulement pour une pression extérieure déterminée, et une variation barométrique, même légère, doit avoir pour résultat de rompre cet équilibre. Cette rupture d'équilibre peut-elle causer une augmentation appréciable dans le dégagement du grisou, ou bien, au contraire, cet accroissement n'est-il qu'une fraction négligeable de la quantité qui se dégage sous une pression atmosphérique moyenne? C'est là un problème dont les inconnues sont, je crois, trop nombreuses pour qu'on puisse le résoudre *à priori* avec les données actuelles de la physique, et dont il est plus simple de demander la solution à l'expérience directe.

En même temps que le grisou se dégage des fronts de taille et est expulsé hors de la mine par la ventilation, les terrains encaissant les vieux travaux peuvent en donner également, par suite des failles ou simplement de leur porosité qui les mettent en relation avec des couches grisouteuses, et ce gaz se répand dans les remblais, d'où l'aérage ne le balaye qu'imparfaitement. Il n'est pas douteux que dans le cas de couches puissantes, incomplètement remblayées, ou dont le remblai ne se tasse pas rapidement, à cause de la solidité des épontes, les vides, pouvant renfermer du grisou, atteignent plusieurs milliers de mètres cubes et une dépression brusque de 20 millimètres de mercure en vingt-quatre heures par exemple, qui dilaterait le volume des gaz contenus dans le remblai de 1 millième à peu près par heure, peut introduire dans l'atmosphère de la mine une assez grande quantité de grisou ou d'air très chargé de gaz, qui se répand dans des galeries secondaires, souvent aérées par diffusion seulement, et crée alors une cause sérieuse de dangers.

C'est surtout dans ce dernier ordre d'idées qu'ont été conçues jusqu'à présent les expériences entreprises dans les houillères grisouteuses où l'influence de la pression

barométrique sur les dégagements de grisou est assez généralement admise depuis déjà fort longtemps. La Commission française du grisou, dont un des membres, M. Le Chatelier, a présenté dans un remarquable mémoire l'étude critique des expériences faites en Angleterre par M. Galloway, de 1868 à 1873, est arrivé à cette conclusion : que l'influence des variations de la pression atmosphérique sur les dégagements de grisou est tout au moins douteuse, et que, même dans le cas où elle se ferait un peu sentir, elle ne pourrait, selon toute apparence, agir sur les conditions de sécurité relative de la mine (*).

Je crois devoir faire observer à cet égard que l'analyse très rigoureuse de M. Le Chatelier s'applique à des expériences n'ayant aucun caractère scientifique. M. Galloway s'est en effet contenté de noter les *apparitions de grisou* dans les mines du district houiller de Glasgow. Or l'apparition du grisou, surtout dans des mines aérées naturellement, comme celles qui ont servi aux études de M. Galloway, correspond à quelque chose de fort vague; de ce qu'une quantité insolite de grisou est observée en un point d'un quartier de mine plus ou moins parfaitement aéré, il ne s'ensuit pas que la quantité totale de grisou qui se dégage dans ce quartier augmente. J'ai constaté maintes fois dans des fosses grisouteuses des apparitions anormales de grisou en un point où l'air arrivait plus difficilement que d'habitude pour une raison quelconque, sans que pour cela le régime général du quartier fût plus grisouteux.

Pour être comparables entre elles, les expériences doivent être faites au même point du retour d'air général d'une même couche, avec un indicateur de grisou assez sensible pour apprécier les variations de la teneur en gaz

(*) *De l'influence des changements de pression atmosphérique sur le dégagement du grisou*, par M. H. Le Chatelier.

de ce retour d'air. Or, avec les lampes de sûreté ordinaires, qui servaient aux expériences de M. Galloway, il est à peu près impossible d'apprécier des variations dans la teneur au-dessous de 2 p. 100 de grisou, ni même de révéler la présence de ce gaz quand sa proportion ne dépasse pas 1 pour 100; et comme la teneur moyenne d'un retour d'air de quartier grisouteux convenablement aéré ne tient pas généralement plus de 1 p. 100 de grisou en moyenne, on voit combien les mesures de M. Galloway sont peu précises et peu comparables entre elles.

Quoi qu'il en soit, le rapport final de la Commission française du grisou émet l'avis que les variations de pression barométrique sont sans influence sur le dégagement du grisou au front de taille et admet seulement comme possible, mais non comme pleinement démontré, qu'une baisse considérable du baromètre peut faire refluer dans les galeries immédiatement contiguës, surtout si elles communiquent avec les anciens travaux par des orifices relativement étroits, le gaz qui peut se trouver accumulé dans les anciennes excavations.

En Allemagne des expériences suivies ont été faites en 1875 par M. Schöndorf, qui, dans son traité sur l'*Examen de l'air sortant des mines de la Saar* (*), ne s'occupe que du gaz contenu dans les vieux remblais et considère l'influence des dépressions barométriques comme dangereuse quand ces remblais sont en communication, par des fissures situées dans le terrain, avec des chantiers possédant une ventilation défectueuse; dans une mine bien aérée, M. Schöndorf ne voit aucun danger pouvant résulter de l'irruption du grisou dans un courant d'air frais.

M. Nasse a également observé l'influence des dépres-

(*) *Zeitschrift für das Berg, Hütten, und Salinen-Wesen*, année 1876, p. 114.

sions atmosphériques sur les dégagements de grisou, avec une méthode plus précise que ses devanciers (*). Au lieu d'un district entier, il étudie le régime d'une seule couche en observant chaque jour, avec une lampe de sûreté, la quantité de gaz sortant à travers un barrage en maçonnerie qui servait à circonscrire un incendie de mine. En même temps, il note la hauteur d'un baromètre à mercure placé près de ce barrage; M. Nasse constate, par la comparaison des courbes construites avec le résultat de ses observations, que la diminution de la pression atmosphérique favorise les dégagements de grisou.

Il est à remarquer, dans les expériences de M. Nasse, que le grisou provenait en grande partie de la distillation de la houille et que le quartier barré formait une sorte de gazomètre éminemment propre à suivre la marche du baromètre; ce qui constituait des conditions singulièrement favorables au succès de l'expérience.

La Commission prussienne du grisou a repris récemment la question, et avant de se séparer, a chargé, dans sa séance du 26 juin 1885, M. Hilt, un de ses membres, de la mission suivante :

« Établir pratiquement et par des essais en grand l'influence des variations atmosphériques sur le développement des gaz dans les mines, en déterminant journellement, pendant une période assez longue, la proportion des gaz contenus dans l'air de plusieurs mines, au moyen d'analyses de laboratoires, et faisant en même temps les observations barométriques les plus minutieuses. »

Dans les expériences de M. Hilt, dont les *Annales des Mines* ont déjà rendu compte en détail (**), on a cherché à séparer l'influence des dégagements des gaz des vieux

(*) *Zeitschrift für das Berg, Hütten, und Salinen-Wesen*, année 1877, p. 277, 279.

(**) *Annales des mines*, 8e sér., t. IX, p. 593 et suiv.

travaux de celle des dégagements de la houille même. Des deux mines du bassin d'Aix-la-Chapelle choisies pour faire les essais, les mines *Ath Gouley* possédaient de vieux travaux exploités sans remblais sur 500.030 mètres carrés de surface, et où le vide probable atteint 250.000 mètres cubes; les mines *Gemeinschaft*, au contraire, possédaient à la fois des quartiers nouvellement ouverts et parfaitement remblayés, et des exploitations déjà anciennes où le vide probable atteignait 210.000 mètres cubes.

M. Hilt avait précédemment fait quelques observations au moyen de la lampe Pieler, dont les résultats étaient, paraît-il, de nature à démontrer l'influence des variations barométriques sur le dégagement du grisou. La Commission prussienne n'a pas considéré cet instrument comme assez précis pour les expériences dont M. Hilt était chargé. Je tiens à relever ce fait, qui paraîtrait infirmer les résultats de mes propres expériences faites avec des lampes Pieler. L'abandon de cet instrument dans les recherches de M. Hilt, et la préférence accordée au dosage chimique, peut-être plus exact, mais tout à fait impraticable pour des expériences d'une longue durée, me paraissent motivés par la forte proportion de grisou contenue dans les retours d'air où se faisaient les observations (courant Gemeinschaft, 1,84 p. 100 de grisou en moyenne; Ath Gouley, courant Gemeinschaft, 1 p. 100), alors que la lampe Pieler ne donne d'indications réellement précises au point de vue des variations de grisou qu'entre 0,5 et 1,5 p. 100.

La conclusion de M. Hilt, tirée des différentes séries d'expériences auxquelles il s'est livré, et dont la plus longue n'a duré que vingt-neuf jours (2 au 30 septembre 1885), est que, d'après l'examen des courbes comparatives résumant ses expériences, il est hors de doute que, quand le baromètre monte, les quantités de gri-

sou et d'acide carbonique diminuent, et quand le baromètre descend, ces quantités augmentent.

MM. Mallard et Le Chatelier, dans leur important mémoire « sur les travaux de la Commission prussienne du grisou (*) », font très justement remarquer que l'examen analytique de ces courbes ne donne pas des correspondances aussi satisfaisantes que M. Hilt semble le croire. Pour les travaux de Ath Gouley et de Gemeinschaft communiquant avec des vides considérables, l'influence des variations barométriques se fait sentir, mais d'une manière assez irrégulière, les fortes dépressions barométriques ne correspondant souvent qu'à des augmentations peu importantes dans la proportion du grisou, et *vice versa;* dans les régions qui ne communiquent pas avec des vides considérables, l'influence de la pression atmosphérique sur la quantité de grisou existant dans les galeries est à peine sensible.

Si nous ne considérons ces expériences qu'au point de vue pratique, c'est-à-dire des précautions qu'il conviendrait de prendre en cas de dépression rapide, il est assez difficile de tirer une conclusion d'après l'inspection des courbes de M. Hilt : car la seule dépression notable survenue au cours de sa plus longue série d'expériences (baisse de 16 millimètres en 24 heures du 10 au 11 novembre) coïncide avec une *diminution* de grisou dans le courant 2*d* de Gemeinschaft, et avec une *augmentation* dans le courant 1*d* de Ath Gouley.

Les expériences de M. Hilt ne nous paraissent donc pas très probantes, et leur plus grand défaut, à notre avis, est d'avoir eu une trop courte durée pour conduire à des résultats concluants.

Le même reproche ne peut pas être adressé aux études entreprises par M. Köhler au puits Gabrielle des mines

(*) *Annales des mines*, 8e sér., t. IX, p. 658 et suiv.

de Karwin (Silésie autrichienne), à l'instigation de M. le chevalier de Walcher, directeur général des mines de S. A. I. l'archiduc Albert (*).

La période des expériences, dont les résultats ont été publiés, s'étend du 5 juin au 31 décembre 1885; elles ont porté sur le retour d'air principal du puits Gabrielle, et sur le retour d'air particulier de la veine Charles. L'aérage du puits était obtenu par deux ventilateurs Guibal. Un premier point intéressant, signalé par M. Köhler, est que la marche de deux baromètres, placés, l'un au jour et l'autre au fond de la mine, est absolument parallèle, et que, par suite, il suffit d'observer les variations barométriques à l'extérieur de la mine. La proportion de grisou atteignant jusqu'à 3 p. 100 dans ces retours d'air, on a dû, pour les mêmes raisons que celles indiquées plus haut, renoncer au dosage par la lampe Pieler et recourir à des analyses chimiques, faites sur des prises d'air d'une durée de 24 heures, pour avoir chaque jour une moyenne exacte de la quantité de grisou dégagée.

Les conclusions de M. Köhler, tirées de ces expériences, sont les suivantes :

« 1° La proportion de gaz contenue dans l'air de la mine diminue en général quand la pression atmosphérique augmente, et augmente quand celle-ci diminue;

« 2° Cette proportion augmente avec d'autant plus d'intensité que la courbe des dépressions barométriques descend plus rapidement, et elle diminue d'autant plus vite que cette même courbe remonte plus rapidement;

« 3° L'intensité des dégagements de gaz n'est pas liée d'une façon absolue avec la hauteur barométrique;

(*) *De l'influence des variations de la pression atmosphérique sur les dégagements de grisou.* — Rapport de G. Köhler, 2e édit., Vienne et Reschen, librairie de la Cour, Charles Prochaska, 1886.

Traduit par M. R. Grey, ingénieur à Karwin, dans le *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, 1887, t. I, p. 627 et suiv.

« 4° Si, à la suite d'une ascension rapide de la courbe barométrique, celle-ci monte plus lentement, ou bien, si après avoir atteint son maximum, elle reste assez longtemps stationnaire, il se produit alors une augmentation lente dans la proportion de grisou dégagée. Inversement, si après une descente rapide du baromètre, cette descente se ralentit, ou bien, si la courbe barométrique se maintient quelque temps à la même hauteur après avoir atteint son minimum, alors on constate un commencement de diminution dans la quantité de gaz dégagé. Par suite, le maximum ou le minimum de la courbe barométrique ne correspondent pas toujours au minimum ou au maximum de la courbe de la teneur en gaz. »

En comparant, points par points, la courbe des pressions barométriques et celle des teneurs en gaz obtenues par M. Köhler, nous avons trouvé, pour le retour d'air principal du puits, qui communique avec des quartiers à vieux remblais très étendus, 105 concordances contre 87 discordances, ce qui ne constitue pas une grande différence en faveur de la probabilité de la concordance. Mais comme on ne doit pas accorder le même degré d'importance à toutes les concordances et à toutes les discordances, sans distinction, nous pensons qu'il vaut mieux, en s'en tenant toujours au côté pratique de ces expériences, faire la comparaison des fortes dépressions barométriques avec les variations de la teneur en grisou; or, en ne considérant que les variations barométriques d'au moins 8 millimètres en vingt-quatre heures, on voit que sur huit variations semblables (30 août, 12 et 25 septembre, 11 et 28 octobre, 24 novembre, 6 et 30 décembre), il y a 5 concordances et 3 discordances. Ces résultats semblent prouver, dans une certaine mesure, l'influence des dépressions barométriques sur le dégagement du grisou, au moins dans une mine possédant des vides importants. Au contraire, dans le courant de la

veine Charles, qui ne contient que très peu de vides dans les remblais, la concordance entre les deux phénomènes nous paraît encore moins bien démontrée par les courbes de M. Köhler.

Le résultat le plus remarquable, à notre avis, des études faites aux mines de Karwin, est d'avoir mis hors de doute l'influence des *dépressions très rapides*, produites artificiellement, sur l'augmentation du grisou.

En fermant hermétiquement l'orifice d'entrée de l'air, et en continuant à faire tourner le ventilateur au même nombre de tours, M. Köhler a pu produire en quelques minutes, dans une première expérience, une dépression de $2^{mm},5$ de mercure, la pression de l'air dans la mine ayant suivi, à partir de ce moment, les variations de la pression atmosphérique. Le dégagement de grisou, qui était, avant l'expérience, de $20^{m^3},12$ par minute dans le puits d'air, monta à $36^{m^3},85$ pendant l'expérience, soit une augmentation de 83 p. 100; et dans la veine Charles, où le grisou contenu dans les remblais ne peut être qu'une fraction très faible de celui que dégage la houille, l'augmentation, moins importante, il est vrai, a encore été de 40 p. 100. Dans une seconde expérience, où la dépression initiale était de 2 millimètres, la teneur en grisou a augmenté, pour le puits principal d'aérage, de 50 p. 100, et de 20 p. 100 pour la veine Charles. Enfin, dans une dernière expérience, où l'on put obtenir une dépression de 4 millimètres de mercure pendant une durée de sept heures, l'air du puits principal de sortie a tenu, en moyenne, 6,45 p. 100 de grisou, et la veine Charles, qui dégageait avant l'expérience $3^{m^3},89$ de grisou à la minute, en a dégagé $9^{m^3},09$ par minute pendant la durée de la dépression, soit un accroissement de 135 p. 100.

Les résultats obtenus pour le courant d'air sortant par le puits principal d'aérage, n'ont rien qui doivent sur-

prendre, puisque les expériences faites ont eu pour résultat de substituer peu à peu l'air vicié des vieux travaux à l'air frais circulant dans la mine avant la fermeture du puits d'entrée; mais en ce qui concerne la veine Charles, ils sont très remarquables, puisqu'ils prouvent que, dans une couche aérée par de l'air pur, et ne communiquant pas avec de vieux remblais pouvant servir de réservoirs de grisou, la quantité de gaz dégagée par minute a été notablement accrue par une dépression barométrique artificielle.

Il est juste de faire observer que, bien qu'assez faibles par elles-mêmes, ces dépressions se sont produites dans un laps de temps beaucoup plus court que les dépressions atmosphériques naturelles les plus rapides, puisque, dans les expériences de M. Köhler, on obtenait en deux minutes environ une dépression de 1 millimètre, qui ne se produit presque jamais en moins d'une heure dans l'atmosphère. Il ne faut donc pas s'étonner que, en pratique, les résultats produits par des baisses brusques du baromètre ne soient pas aussi considérables que dans les expériences de Karwin; toujours est-il que ces expériences semblent prouver qu'une baisse rapide de la pression atmosphérique peut rompre cet état d'équilibre du grisou dans la houille, dont nous avons parlé plus haut, et produire un accroissement subit dans la quantité de grisou dégagée, non seulement par les remblais, mais encore par la houille elle-même.

III. — INFLUENCE DES MOUVEMENTS DU SOL SUR LES DÉGAGEMENTS DE GRISOU.

La coïncidence plusieurs fois observée entre les explosions de grisou et les tremblements de terre a attiré depuis quelques années l'attention des ingénieurs et des

géologues sur une corrélation possible entre la recrudescence des dégagements de grisou dans les mines de houille et de l'activité des mouvements de l'écorce terrestre. L'influence des mouvements du sol sur les dégagements de grisou a été discutée pour la première fois d'une façon précise dans le journal anglais *The Engineer* le 17 décembre 1875, à la suite d'une série de coups de grisou contemporains de tremblements de terre. La même idée a été émise à la même époque par M. de Rossi, directeur des observations sismologiques d'Italie, dans son *Bulletino del Vulcanismo Italiano* (*).

En avril 1883, M. de Chancourtois, sans avoir eu connaissance de ces articles, adressait à l'Académie des sciences, à la suite de nombreux coups de grisou qui s'étaient succédés rapidement dans les exploitations houillères, en France et à l'étranger, une note « sur un moyen de prévoir les dégagements de grisou », dans laquelle il expliquait ces dégagements par les mouvements de l'écorce terrestre qui produisent des fissures pouvant mettre en communication les travaux de mines soit avec des strates chargées de grisou, soit avec des poches où ce gaz est fortement comprimé, et il proposait d'installer à cet effet, dans les centres miniers, des appareils dits sismographiques, analogues à ceux que possèdent en Italie la plupart des observatoires météorologiques.

Cette note fut le point de départ d'une mission confiée à M. de Chancourtois, auquel je fus adjoint avec M. l'ingénieur des mines Lallemand, pour étudier les méthodes d'observations sismologiques usitées en Italie et les résultats obtenus jusqu'alors. Un mémoire inséré dans les *Annales des mines* (**), a rendu compte des travaux de

(*) *Bulletino del Vulcanismo Italiano*, année 1875 (sept. à déc.).

(**) *Annales des mines*, 8e sér., t. IX, p. 207.

cette mission, et des premiers essais d'études pratiques organisées au début de 1886 dans le bassin houiller du Nord, études dont la présente note a pour objet d'analyser les résultats.

En 1884, M. Walton Brown, ingénieur à Newcastle-on-Tyne, qui ne paraît pas avoir eu connaissance de la note adressée à l'Académie des sciences par M. de Chancourtois, a fait paraître dans le journal : *Proceedings of the North of England institute of Mining and Mechanical Engineers* (vol. XXXIII, 1884) (*), une note où il expose les mêmes théories que M. de Chancourtois. M. Walton Brown, s'appuyant sur ce que le grisou est généralement plus abondant près des fissures et des failles, pense que si des mouvements du sol avaient lieu, capables de former des fissures nouvelles ou d'ouvrir les fissures anciennes, là où il se trouverait de grandes quantités de gaz comprimé dans des cavités, dans une couche de houille ou dans une roche poreuse quelconque, il y aurait échappement inévitable de grisou, dès que les travaux de la mine arriveraient à ces fissures. Par suite, dans une région grisouteuse, traversée par beaucoup de failles, un mouvement insensible de l'écorce terrestre peut être suivi d'irruptions de gaz plus ou moins violentes; la plus petite cassure peut devenir alors l'issue d'un volume de gaz considérable.

A l'appui de cette théorie, M. Walton Brown compare les courbes mensuelles des explosions de grisou et des tremblements de terre dans la Grande-Bretagne, de 1868 à 1872; il observe la même corrélation que celle qui ressort des courbes que nous avions publiées dans ces *Annales* (**). Il conclut en émettant le désir qu'on prenne en Angleterre l'initiative d'observer les mouvements mi-

(*) Un extrait de ce mémoire a été publié dans les *Comptes rendus mensuels de la Société de l'industrie minérale* (janv. 1885).

(**) *Annales des mines*, 8e sér., t. IX, p. 256.

crosismiques en même temps que les dégagements de grisou, et il rappelle que, depuis le mois de janvier 1884, le gouvernement japonais a inauguré une série d'expériences du même genre dans la houillère de Takoshima, une des plus importantes du Japon. Ces expériences, faites sous la direction de M. le professeur John Milne, ont pour but de s'assurer (comme l'explique en détail la *Gazette du Japon* de janvier 1884) s'il existe des phénomènes physiques ayant un rapport avec les dégagements de grisou, notamment les tremblements de terre et les variations barométriques.

Le programme de ces expériences est tellement analogue à celui des études que nous avons entreprises, sans nous douter que nous étions devancés à cet égard par le Japon, que nous le donnons ci-dessous *in extenso*. Ce programme comporte, outre l'étude des dégagements de grisou dans la mine susdite :

1° Observation des mouvements du sol au moyen d'un *tromomètre* ou pendule, protégé contre les courants d'air par une enveloppe, et dont les oscillations sont observées à l'aide d'un microscope;

2° Observation de niveaux très sensibles;

3° Observation des courants telluriques;

4° Observation des mouvements qui se produisent au toit et au mur des couches de houille;

5° Étude de l'électricité atmosphérique dans la mine; observations barométrique, thermométrique et marégraphique.

On voit que M. John Milne a envisagé l'étude corrélative des dégagements de grisou et des phénomènes physiques pouvant influer sur eux, de la façon la plus étendue, et il est à croire que ses observations donneront des résultats d'un grand intérêt.

M. Walton Brown annonçait également l'intention d'entreprendre dès 1885 une série d'observations analogues

près de Sunderland, endroit qui semble être favorablement situé pour ces études : les résultats de ses observations, non plus que de celles de M. John Milne, n'ont encore été publiés (voir la 2e note, page 428).

En somme, la corrélation des dégagements de grisou et des mouvements du sol est une question qui commence à peine à être étudiée scientifiquement et sur laquelle on a, jusqu'à présent, émis plus d'idées théoriques que de preuves expérimentales.

Voici, avec les données actuelles de la sismologie, comment on peut, à notre avis, essayer d'expliquer le rôle que peuvent jouer les mouvements du sol dans les dégagements de grisou.

Les observations méthodiques entreprises depuis une quinzaine d'années sur les tremblements de terre, principalement en Italie et au Japon, ont montré que, en dehors des oscillations lentes de l'écorce terrestre, les mouvements du sol peuvent être rattachés à deux catégories principales :

1° Les *secousses* et les *trépidations*, caractérisées par des chocs ou des mouvements très courts de direction verticale ou horizontale, se succédant à des intervalles variables avec une intensité plus ou moins grande, et constituant les *tremblements de terre* proprement dits, ces mouvements se reproduisant dans une même région à des intervalles éloignés, variant de plusieurs mois à plusieurs années ou même à plusieurs siècles.

2° Les *ondulations microsismiques* ou mouvements vibratoires continus de faible intensité, perceptibles seulement avec des appareils délicats et se prolongeant pendant plusieurs heures ou même plusieurs jours, mouvements existant pour ainsi dire à l'état continuel dans tous les points du globe. Les premiers mouvements peuvent renverser des édifices, fendre et bouleverser le sol sur plusieurs kilomètres de longueur ; leur effet sur des pendules

de 1 à 2 mètres de longueur se traduit par des oscillations de plusieurs degrés. Les ondulations microsismiques au contraire ne donnent aux mêmes pendules que des oscillations d'une amplitude de quelques secondes, appréciables seulement au microscope; leur effet sur les édifices est insensible, et, dans le sol, elles ne doivent produire que des fissures nombreuses, il est vrai, mais tout à fait imperceptibles à l'œil nu. L'existence de ces ondulations continuelles a été démontrée, en Italie, par les professeurs Bertelli et de Rossi, et par un grand nombre de météorologistes; en Angleterre, par MM. Darwin; en France, par M. d'Abbadie dans les Pyrénées, par M. Bouquet de la Grye à Paris, dans la région du Nord, par nos observations; enfin, au Japon, par de nombreux sismologues.

Beaucoup d'hypothèses ont été formulées pour expliquer ces deux mouvements de l'écorce terrestre : celle qui nous paraît la plus probable est l'explication tirée de l'existence d'un noyau fluide central, généralement admise par les géologues français, et qui a l'avantage de rendre compte à la fois des tremblements de terre et des ondulations microsismiques. En admettant avec Laplace, Elie de Beaumont et Chancourtois que la terre se compose d'un noyau en état de fluidité ignée recouvert par une écorce solide d'une faible épaisseur relative, ce noyau se contractant peu à peu par refroidissement, l'écorce pour y rester appliquée doit perdre de son étendue, ce qui ne peut se faire que si elle se fractionne en compartiments séparés par des rides ou par des fractures avec plissements. Les tremblements de terre sont alors la conséquence naturelle du jeu des compartiments placés dans un état continuel de tension compressive, par suite du retrait du noyau sur lequel ils reposent. Cette tension doit nécessairement se résoudre de temps à autre par des crises de tassement ou de froissement particulière-

ment manifestées le long des rides et des fractures qui sont représentées sur le sol par les chaînes de montagnes, et de préférence dans les régions où l'écorce terrestre a une moindre épaisseur, c'est-à-dire au voisinage des mers profondes.

Quant aux ondulations microsismiques, elles doivent être le résultat des marées intérieures auxquelles est nécessairement soumis le noyau fluide interne, obéissant à l'attraction luni-solaire, et qui doit périodiquement en chaque point de la terre exercer une certaine pression contre l'écorce terrestre, surtout lorsque l'intensité de l'attraction luni-solaire passe par un maximum, c'est-à-dire aux pleines et aux nouvelles lunes.

Les ondulations microsismiques sont donc distinctes comme origine des secousses ou trépidations, qui résultent du refroidissement du noyau interne, tandis que les premières sont la conséquence des marées auxquelles cette masse fluide est soumise. Mais il est facile de comprendre que les secousses peuvent être, dans certains cas, facilitées ou même provoquées par la recrudescence d'activité des ondulations microsismiques qui donnent l'impulsion nécessaire pour rompre définitivement l'équilibre instable des compartiments de l'écorce terrestre en état de tension compressive, et l'on s'explique ainsi pourquoi les tremblements de terre les plus violents se produisent ou atteignent souvent leur maximum d'intensité à l'époque des pleines ou des nouvelles lunes (*).

Or, comme nous l'avons exposé plus haut, le grisou paraît être répandu dans la houille sous deux états différents : ou bien imprégnant les couches de houille ou les

(*) Tel est le cas des derniers tremblements de terre survenus : du 27 au 31 août 1886, aux États-Unis (N. L. le 29); le 10 janvier 1887, en Algérie (P. L. le 9, à 10h 42 soir); le 23 février, matin, dans le midi de la France (N. L. le 22, à 9h 50 soir), et le 29 novembre, à 1h 30, dans la province d'Oran (P. L. le 30, à 3h 25 soir).

bancs de grès avoisinants, et comme dissous ou occlus dans ces strates, ou bien renfermé sous une pression considérable dans des poches ou cavités du charbon ou du terrain houiller. Ces deux états peuvent d'ailleurs se présenter simultanément dans une même mine. Le premier cas est celui de la plupart des mines grisouteuses du Nord et du Pas-de-Calais, le second est surtout fréquent dans les mines à *dégagements instantanés* de la Belgique, et peut-être aussi de l'Angleterre et de la Loire.

L'influence des mouvements du sol sur le dégagement du grisou peut alors s'expliquer pour ces deux catégories de mines grisouteuses de la manière suivante. Toute fissure produite par des mouvements sismiques dans le terrain houiller et rencontrant des exploitations, y amènera le grisou des cavités qu'elle aura recoupées. Les ondulations microsismiques produisant un grand nombre de petites fissures peu étendues, donneront surtout une augmentation de gaz dans les mines grisouteuses de la première catégorie. Et même si ces ondulations ne produisent pas de fissures, il est possible que les vibrations qu'elles provoquent dans le sol, comparables comme nous le verrons plus loin à l'ébranlement causé par l'explosion d'un fourneau de mine fortement chargé, dégagent le gaz occlus dans le charbon, de même que, par des secousses brusques, on peut dégager des gaz dissous dans un liquide, même sans changement de pression.

Les secousses de tremblements de terre proprement dits, qui doivent produire dans le sol des fractures peu nombreuses, mais largement ouvertes et d'une grande étendue, pourront avoir surtout une influence sur les mines à dégagements instantanés, en faisant communiquer brusquement avec les travaux, des poches à grisou, très éloignées, qui n'ont pas encore été drainées par des chantiers s'en approchant progressivement.

IV. — OBSERVATIONS FAITES DANS LE BASSIN HOUILLER DU NORD, EN 1886.

A la suite de la mission en Italie dont les *Annales des mines* ont rendu compte, M. de Chancourtois fit installer, en 1885, à l'École des mines de Paris, deux appareils sismographiques italiens fondés sur le principe du pendule : le *tromomètre* du P. Bertelli, et le *microsismographe* de M. Rossi. Chargé à cette époque du service du sous-arrondissement minéralogique de Valenciennes, j'installai également, à l'École des maîtres-mineurs de Douai, un tromomètre qui put être mis en observation en février 1886. En même temps, j'engageais la compagnie des mines d'Anzin à entreprendre dans sa fosse la plus grisouteuse, le puits d'Hérin, des observations journalières sur les quantités de gaz dégagées. M. François, ingénieur en chef des travaux du fond de la compagnie d'Anzin, voulut bien se prêter à notre désir, et ces mesures de grisou, qui eussent été très longues à faire avec les procédés de dosage volumétrique, furent singulièrement facilitées par la mise en service, à cette compagnie, de la lampe Pieler.

Les résultats des observations simultanées faites à Douai par MM. les garde-mines attachés à l'École des maîtres-mineurs, et à la fosse d'Hérin par M. l'ingénieur Lacroix, furent assez concordants pendant la période d'essai (février et mars 1886) pour que nous nous décidions à les continuer d'une façon permanente. M. François, frappé des résultats déjà obtenus, fit construire chez Secretan un tromomètre semblable à celui de Douai, qui fut installé à la fosse d'Hérin, près de l'endroit choisi pour les mesures de grisou, et put être observé en février 1887. C'est cet appareil qui, observé vers $6^h,30$

du matin le 23 février 1887, a donné des oscillations d'une amplitude tout à fait anormale, indiquant nettement une répercussion des tremblements de terre qui venaient de bouleverser une heure auparavant le littoral de la Méditerranée.

Organisation et programme des observations.

1° *Mesures du grisou.* — Pour les mesures de la variation du grisou, nous avons choisi dans la fosse d'Hérin le retour d'air de la veine Voisine-Couchant. Cette veine a une ouverture moyenne de $1^{m},20$, dont $0^{m},80$ à $0^{m},90$ de charbon et $0^{m},40$ à $0^{m},30$ de terres. Son inclinaison, assez variable, est en moyenne de 35°. La fosse d'Hérin tire en moyenne 330 tonnes de charbon par jour; le volume d'air extrait par le ventilateur est de 26 mètres cubes par seconde, l'orifice équivalent de la mine étant $1^{m^2},20$. L'aérage des travaux de la veine Voisine se fait de la façon suivante (voir Pl. VI, *fig.* 1) : l'air frais arrive dans la voie de fond de Voisine au niveau de 310 mètres, la suit en se divisant au fur et à mesure des besoins de l'exploitation et aère les tailles en montant; le retour d'air partiel dans lequel se font les observations grisoumétriques est au niveau de 250 mètres. Le volume d'air qui le traverse est en moyenne de $3^{m^3},50$, sur $5^{m^3},05$ d'air total sortant du quartier de Voisine-Couchant (jaugeage de mai 1887).

Le tableau ci-dessous donne, pour chaque mois de l'année 1886 :

1° En tonnes, la production journalière de la veine Voisine-Couchant;

2° En mètres cubes, le volume d'air entrant par seconde dans l'exploitation de la veine Voisine-Couchant :

Mois.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	MOYENNES
Extraction...	108	115	77	87	71	75	84	70	83	72	96	72	85T,83
Volume d'air..	5,90	6,20	6,60	6,23	5,62	5,67	5,42	5,25	5,70	5,50	5,85	5,92	5m3,82

Les plus grands écarts entre les moyennes mensuelles et la moyenne annuelle sont, pour l'extraction, de 29 p. 100 en dessous et 33 p. 100 en dessus; pour le volume d'air entrant dans les travaux, de 9,8 p. 100 en dessous et de 11,8 p. 100 en dessus. On voit donc que, si la production a subi des écarts assez considérables, le volume d'air a, au contraire, fort peu varié.

Le stérile contenu dans la couche elle-même, joint aux terres provenant du creusement des voies de roulage des tailles chassantes et des plans inclinés, donnent une quantité de remblai plus que suffisante pour remblayer complètement les tailles, et, de plus, le tassement du toit de la couche est à peu près complet au bout de trois mois.

Il en résulte que, dans les travaux de la veine Voisine-Couchant, le vide contenu dans les remblais a une importance ausi réduite que possible par rapport au volume d'air parcourant les travaux. La surface déhouillée étant en moyenne de 80 mètres carrés par jour, soit environ 6.000 mètres carrés en trois mois, on a au maximum $\frac{6.000 \times 1^m,20}{2} = 3.600$ mètres cubes de vide dans les remblais. Pour une baisse barométrique de 20 millimètres en 24 heures, variation rarement atteinte, on aura une dilatation de 3 p. 100 environ, soit 108 mètres cubes. Or la teneur moyenne de grisou dans le retour d'air étant de 0,8 p. 100, et le courant total du retour d'air ayant un volume de 5 mètres cubes par seconde, c'est donc $5 \times 0,008 \times 60 \times 60 \times 24 = 3.356$ mètres cubes de grisou pur qui se dégage moyennement par jour des travaux de la veine Voisine-Couchant. Le grisou provenant des

remblais ne peut donc former, même avec une dépression barométrique très exceptionnelle, qu'une fraction tout à fait insignifiante de volume que dégage normalement la veine elle-même.

Les mesures de grisou ont consisté dans l'observation faite tous les jours, à six heures du matin, d'une lampe Pieler au point A du retour d'air (voir pl. VI, *fig.* 1). Le degré de précision de cette lampe, comme indicateur de grisou, pour des teneurs comprises entre 0,5 et 1,5 p. 100, est tout à fait suffisant pour un observateur exercé qui se sert toujours de la même lampe. Les nombreuses expériences faites avec cette lampe par les ingénieurs de la compagnie d'Anzin et par nous-même, nous ont montré que, même pour des lampes différentes, les hauteurs d'auréole n'accusent pas des écarts de plus de 0,1 p. 100 dans la teneur en gaz, et que les indications d'une même lampe sont comparables entre elles à 0,05 p. 100 près. La graduation des lampes est faite au moyen d'un gazomètre contenant une quantité connue de gaz d'éclairage; la hauteur d'auréole est de 47 millimètres pour une teneur de 0,5 p. 100 de gaz, et de 73 millimètres pour 1 p. 100 de grisou, soit un écart de 26 millimètres pour une variation de 0,5 p. 100. Or, comme un observateur exercé peut apprécier la hauteur de la flamme à 2 millimètres près, on voit que le degré de précision est bien de 0,05 p. 100. La lampe servant aux expériences était d'ailleurs fréquemment vérifiée au gazomètre, et l'on n'a jamais constaté de variations sensibles dans les indications.

Il est assez curieux que l'inventeur de cette lampe n'ait pas appliqué au dosage du grisou cet appareil, en somme très sensible, et d'une exactitude très suffisante pour ce genre d'observations. La raison en est, je crois, que d'abord, comme je l'ai indiqué plus haut, pour des teneurs en gaz supérieures à 2 p. 100, elle ne peut donner

d'indications comparables entre elles, parce que le haut de la flamme atteint alors le sommet du tamis, et que par suite la lampe Pieler ne peut être employée qu'au-dessous de cette teneur; ensuite cette lampe, telle qu'elle est fabriquée en Allemagne, est d'une observation très difficile, à cause des reflets brillants que donne le tamis de cuivre dont elle est pourvue, et qui masquent en partie l'auréole de la flamme. Mais quand ce tamis est fortement terni par l'oxydation et la fumée, ou qu'on lui substitue un tamis en fer, la pointe de l'auréole est très nette. La compagnie d'Anzin a muni en outre ses lampes Pieler de cuirasses en tôle, percées d'une fenêtre à volet pour observer la flamme, et d'une couronne de trous à la partie inférieure, que l'on peut obturer plus ou moins. On peut ainsi observer les auréoles dans des courants d'air très rapides, sans que la flamme soit agitée.

On peut reprocher au mode de graduation adopté par la compagnie d'Anzin d'avoir été fait au moyen de gaz d'éclairage au lieu de grisou même; il est possible qu'avec ce dernier gaz les hauteurs d'auréole ne soient pas absolument identiques à celles que donne le gaz d'éclairage. Mais cette différence, si elle existe, n'offre pas d'inconvénients sérieux dans l'espèce, nos études ayant moins pour objet de mesurer la teneur exacte en grisou que les variations de teneur d'un jour à l'autre.

Nous avons choisi 6 heures du matin pour le moment de nos expériences; en voici le motif. Les ouvriers mineurs, dans le Nord, se rendant vers $5^h30'$ du matin à leurs chantiers, ne commencent pas l'abatage avant 6 heures, et la teneur de grisou observée à ce moment est aussi indépendante que possible de la quantité de houille détachée des fronts de taille. Cette façon de procéder est d'ailleurs justifiée par la comparaison que nous avons faite entre les résultats fournis par une seule observation faite à 6 heures du matin et par quatre obser-

vations journalières, faites de six en six heures, dans le retour d'air de la veine Arago exploitée à la fosse n° 3 des mines de Lens. Le diagramme (Pl. VII, *fig.* 1) résume les observations ainsi faites du 15 au 31 décembre 1887 : On voit que la courbe représentant les proportions de grisou mesurées à 6 heures du matin a bien la même allure que celle obtenue avec quatre observations par jour (*).

Sur cette dernière on voit que, à certains jours, la proportion de grisou paraît augmenter légèrement vers midi, heure du plein abatage ; cependant la quantité de grisou ne paraît pas en rapport avec les quantités de houille abattue, comme on le voit d'après la courbe représentant celles-ci. Il est également facile de s'assurer que les courbes obtenues, en joignant les points correspondant aux observations grisoumétriques de midi, 6 heures du soir et minuit, ne suivent pas l'allure de la courbe complète aussi bien que celle des observations de 6 heures du matin.

2° *Observations barométriques.* — Le baromètre a été observé tous les jours à 8 heures du matin sur le carreau de la fosse d'Hérin ; les résultats fournis par l'Observatoire météorologique de Douai, distant de 26 kilomètres, étant absolument concordants avec ceux de la fosse d'Hérin, et étant plus complets, nous avons porté sur nos diagrammes comparatifs les hauteurs barométriques notées à l'Observatoire de Douai (rapportées à 0° et au niveau de la mer).

Les expériences de M. Köhler, à Karwin, ont pleine-

(*) Nous avons reporté la courbe obtenue en joignant les points des observations de 6 heures du matin un peu au-dessous de la courbe complète, pour rendre leur comparaison plus facile : à cet effet, nous avons également tracé la courbe moyenne des quatre observations journalières.

ment démontré que les variations de la pression barométrique suivent la même marche dans les travaux souterrains qu'au jour, malgré l'interposition d'un ventilateur; nous avons fait également les mêmes vérifications à la fosse n° 3 de Lens, au moyen de trois baromètres placés, l'un au jour, l'autre au fond du puits (profondeur, 288 mètres), le troisième dans le retour d'air général (niveau de 179 mètres); comme le montre le diagramme de la Pl. VII, *fig.* 1, les trois courbes représentant les hauteurs de ces trois baromètres, observés de six en six heures, sont absolument parallèles. Il est donc indifférent de noter les hauteurs barométriques au fond ou au jour, puisqu'il importe d'en étudier, non les valeurs absolues, mais les variations d'un jour à l'autre.

3° *Observations sismographiques.* — L'appareil observé à l'École des maîtres-mineurs de Douai a été déjà décrit dans ces *Annales* (*); il consiste essentiellement en un pendule de $1^m,50$ de longueur, suspendu à une tige en fer encastrée dans un mur épais, les oscillations du poids du pendule étant observées avec un microscope : c'est le « tromomètre normal » usité en Italie et construit chez Brassart frères, à Rome.

Le microscope porte une échelle micrométrique divisée en dixièmes de millimètres et servant à mesurer l'amplitude des mouvements; le grossissement de l'objectif du microscope étant de dix diamètres, à une oscillation de 1 division correspond un déplacement du poids du pendule de 1 centième de millimètre, soit une déviation angulaire de $1'',3$. Le mur auquel est suspendu le pendule est un mur de refend très ancien, en briques, d'une épaisseur de $0^m,60$, complètement abrité contre le soleil et placé au centre

(*) *Annales des mines*, 8e série, t. IX, p. 241 (Pl. V, *fig.* 1).

des bâtiments de l'École. Il est orienté du sud-ouest au nord-est; les vents les plus violents soufflant toujours du sud-ouest, on voit que l'influence des agents atmosphériques est aussi réduite que possible.

Pour nous assurer que cette influence est négligeable, nous avons comparé les vitesses du vent relevées à l'Observatoire météorologique de Douai avec les oscillations du tromomètre, pendant plusieurs mois (trois observations par jour faites aux mêmes heures au tromomètre et à l'anémomètre). Le diagrammme, *fig.* 2, pl. VI, représente la courbe des vitesses du vent et celles des mouvements du pendule pendant une période de plus de deux mois (1er juin au 5 août 1886). Il semble qu'il y ait parfois une certaine concordance entre les deux courbes, notamment le 19 juin et le 16 juillet; en revanche, le tromomètre est resté absolument immobile pendant que le vent soufflait avec intensité (en particulier les 5 juin, 14 et 30 juillet). Les concordances observées coïncident avec des dépressions barométriques notables, comme on peut le voir en les comparant à la courbe des pressions barométriques, et nous vérifions ainsi un fait déjà constaté par le P. Bertelli, à Florence, à savoir que des périodes d'intensité dans les mouvements microsismiques ou bourrasques microsismiques coïncident parfois d'une façon très nette, mais sans qu'il soit facile de l'expliquer, avec des dépressions barométriques, amenant des perturbations dans l'atmosphère qui n'ont avec les mouvements du tromomètre qu'un rapport de simultanéité, mais non de cause à effet; Bertelli appelle ces périodes de mouvements du sol en corrélation avec des dépressions barométriques, des *bourrasques barosismiques*. Sa conclusion, comme la nôtre, est que l'influence du vent sur les oscillations du tromomètre est négligeable par rapport à celle des mouvements propres du sol d'origine endogène.

Les trépidations locales n'exercent également aucune

influence sensible sur le tromomètre; cela tient à ce que les trépidations superficielles du sol, qui sont causées surtout par le roulement des voitures, ont une période de vibration très rapide, puisqu'elles arrivent à communiquer à l'air des vibrations sonores, et que des vibrations rapides ne peuvent, comme l'a constaté Bertelli, que produire des nœuds et des ventres dans le fil du pendule, sans déplacement appréciable du poids. Il faudrait que la longueur du pendule fût réduite à quelques millimètres, pour que les vibrations locales produisent un déplacement du poids du pendule comparable à celui que donnent les mouvements microsismiques au tromomètre normal; mais alors les mouvements microsismiques, dont la période d'oscillation est supérieure à une seconde (*), ne donneraient à ce petit pendule aucun mouvement relatif appréciable.

Des expériences ont été faites par M. Lacroix au puits d'Hérin en vue d'étudier directement les mouvements communiqués au pendule tromomètre par un coup de mine chargé de dynamite; on a fait varier à la fois, dans ces expériences, la charge et la distance du fourneau de mine au pendule. Le tableau suivant indique, pour chaque distance et chaque charge, la déviation obtenue exprimée en division de l'échelle micrométrique (correspondant à une déviation angulaire de 3″,5 dans le tromomètre d'Hérin).

(*) C'est précisément parce que les pendules qui remuent le plus sous l'influence des mouvements du sol sont ceux dont la longueur est comprise entre 1 et 4 mètres, qu'on a été conduit à admettre que les mouvements microsismiques ont une période de vibration variant de 1 à 2 secondes environ.

DISTANCE des trous de mine au tromomètre	CHARGE de dynamite	AMPLITUDE des oscillations	AMPLITUDE correspondant à une charge de 1 kilogr.	AMPLITUDE moyenne pour une charge de 1 kilogr.
mètres	grammes	divisions	divisions	divisions
8	620	1,00	1,64	
8	886	1,50	1,69	1,60
8	1.000	1,50	1,50	
13	400	0,75	1,87	
13	500	1,00	2,00	1,87
13	1.000	1,75	1,75	
25	886	1,25	1,41	1,41
50	886	0,50	0,56	0,56
57	2.500	0,50	0,20	0,20
73	1.870	0,25	0,13	0,13
75	1.420	0,125	0,09	0,09

On voit, d'après ces expériences, que l'ébranlement causé au tromomètre par une charge de 1 kilogramme de dynamite placée à 8 mètres est tout à fait comparable à l'ébranlement produit par les mouvements microsismiques ordinaires, qui atteint fréquemment une et même deux divisions.

Enfin, en ce qui concerne le synchronisme des mouvements microsismiques aux observatoires de Douai et d'Hérin, sur lequel sont basées les comparaisons que nous avons faites en 1886, bien que les oscillations ne soient observées que deux ou trois fois par jour, les deux tromomètres, tout en n'ayant pas des mouvements identiques, ont cependant une marche diurne très comparable, surtout quand les mouvements atteignent une certaine intensité; lorsque les mouvements sont faibles (inférieurs à 1/2 division) il y a tantôt concordance, tantôt discordance).

Le diagramme, *fig.* 3, Pl. VI, représente les courbes des mouvements des tromomètres de Douai et d'Hérin pendant les mois d'octobre, novembre et décembre 1887.

Les bourrasques microsismiques se correspondent

bien (*); il est à croire que, si les appareils étaient enregistreurs, les courbes se correspondraient encore mieux. Mais cette corrélation est suffisante pour montrer que les mouvements microsismiques sont un phénomène assez continu, dont un très petit nombre d'observations journalières suffisent à indiquer l'allure (**).

Résultats des observations faites en 1886.

La *fig.* 2, Pl. VII, résume graphiquement les trois séries d'observations faites à Douai et au puits d'Hérin, du 1er février au 31 décembre 1886. La courbe supérieure représente les mouvements du tromomètre de Douai; la seconde les proportions de grisou mesurées dans le retour d'air de Voisine, la troisième les hauteurs barométriques.

La courbe des mouvements microsismiques a été construite en portant en ordonnée pour chaque jour la moyenne des oscillations observées pendant ce jour, et comptées en divisions de l'échelle micrométrique; une division est représentée par un centimètre, qui correspond, par conséquent, à une moyenne d'oscillation diurne de 1",3 d'amplitude. Nous avons préféré prendre la moyenne des observations d'une journée plutôt que de porter directement en ordonnée le chiffre de chaque observation; la courbe est ainsi un peu simplifiée, tout

(*) Sauf les 22 et 23 novembre; il est probable que pendant ces deux journées, comprises dans une période où l'on a ressenti de nombreux tremblements de terre dans le bassin méditerranéen, les oscillations répercutées dans la région du Nord auront échappé aux observateurs de Douai. Le même fait s'est produit en février 1887; il semble même que le tromomètre placé au fond du puits d'Hérin soit beaucoup plus sensible que celui de Douai aux influences des tremblements de terre très lointains.

(**) Les moyennes mensuelles des tromomètres d'observatoires très distants les uns des autres, Bologne, Florence, Velletri, donnent des courbes concordantes.

en gardant la même allure, et sa comparaison avec les courbes du grisou et du baromètre est rendue plus facile.

Pour construire la courbe grisoumétrique, nous avons fait subir aux observations journalières la correction, d'ailleurs assez faible, nécessitée par les variations du volume d'air circulant dans la mine : les quantités de grisou mesurées ont été rapportées au volume d'air moyen extrait par le ventilateur et pris pour unité.

Enfin, la courbe barométrique représente les pressions rapportées à 0° et au niveau de la mer, mesurée trois fois par jour (à sept heures du matin, midi et neuf heures du soir).

L'interruption dans la courbe microsismique du 17 mai au 1er juin correspond à un dérangement dans l'appareil; les fréquentes interruptions de la courbe grisoumétrique correspondent aux chômages; celle du 1er avril au 15 mai provient de ce qu'il n'a pas été fait d'observations journalières dans cet intervalle.

Ces différentes interruptions réduisent à 179, sur 230 jours où le grisou a été observé, le nombre de ceux où la comparaison entre l'allure des trois courbes peut être faite.

En comparant les courbes point par point, si l'on admet qu'il y ait concordance entre les phénomènes microsismiques et les dégagements de grisou quand les tangentes des courbes sont de même signe, discordance quand elles sont de signe contraire, et indépendance quand l'une des tangentes est horizontale, on trouve les résultats suivants :

Concordance	81 jours
Discordance	46 id.
Indépendance	51 id.
Total	178 jours

En comparant de même jour par jour les variations barométriques et les dégagements de grisou, si l'on admet qu'il y a concordance quand les tangentes sont de signe contraire, discordance quand elles sont de même signe, et indépendance lorsque l'une des tangentes est horizontale, on trouve :

Concordance.	75 jours
Discordance.	51 id.
Indépendance.	54 id.
Total.	180 jours

Mais ce n'est pas ainsi qu'il convient, à notre avis, d'établir la comparaison des trois séries de phénomènes. Comme leurs corrélations, si elles existent, peuvent être atténuées ou masquées en partie par des éléments dépendant du gisement, de l'abatage, etc., dont il est impossible d'évaluer l'influence, il nous semble qu'il y a lieu, dans ce genre d'études, faites à un point de vue essentiellement pratique, de tenir plus de compte des variations importantes que des faibles, et qu'il ne faut établir de comparaison entre les trois courbes que pour les premières.

Dans cet ordre d'idées on peut opérer de la façon suivante :

I. *Comparaison des mouvements microsismiques et des dégagements de grisou.* — Nous considérerons comme points importants dans la courbe sismique :

1° Ceux où la courbe passe par un maximum plus grand que 1 division;

2° Ceux où la courbe passe par un maximum compris entre 1/2 et 1 division; — nous admettons pour ces maxima qu'il y a concordance avec la courbe grisoumétrique, quand la quantité de grisou tend à augmenter ou passe par un maximum, le même jour que celui du maximum microsismique ou vingt-quatre heures après au plus tard;

qu'il y a discordance quand, avec les mêmes conditions de simultanéité, la quantité de grisou diminue ou reste constante.

3° Ceux où la courbe sismique dénote un calme absolu durant au moins deux jours ; — nous admettons qu'il y a concordance avec la courbe de grisou quand, pendant cette période, la quantité de grisou décroît, discordance quand elle augmente ou reste constante.

4° Enfin, nous prenons les maxima ou minima de grisou non compris dans les précédents, et nous admettons qu'il y a, pour les maxima, concordance si les mouvements du sol augmentent ou passent par un maximum, discordance si ces mouvements décroissent ou passent par un minimum, et inversement pour les minima.

Le tableau suivant résume les éléments de cette comparaison :

TABLEAU I.

DÉSIGNATION DES POINTS	CONCORDANCES	DISCORDANCES
1° Maxima microsismiques. . . . . ≧ 1 division.	7	4
2° id. < 1 div. et ≧ $\frac{1}{2}$ id.	18	7
3° Calmes sismiques (immobilité d'au moins 2 jours). . . .	9	4
4° Maxima ou minima de grisou non compris dans les précédents	9	2
Totaux.	43	17

Dates.

1°	2°		3°	4°
1 févr.	6 févr.	10 sept.	19 mars.	8 févr.
14 id.	19 id.	16 id.	23 id.	10 id.
3 mars.	18 mars.	30 id.	6 juin.	13 id.
16 juin.	31 id.	2 oct.	25 id.	28 mars.
19 id	4 juin.	6 id.	31 juill.	10 juin.
16 juill.	8 id.	26 id.	2 août.	11 id.
11 août.	23 id.	5 nov.	22 id.	25 août.
13 oct.	8 juill.	9 id.	19 sept.	27 id.
17 nov.	24 id	11 id.	4 oct.	22 sept.
8 déc.	7 août.	28 id.	14 nov.	20 oct.
14 id.	18 id.	2 déc.	22 id.	24 nov.
	28 id.	11 id.	17 déc.	
	8 sept.		25 id.	

Soit, au total, 43 concordances contre 17 discordances.

On peut faire la comparaison inverse, c'est-à-dire prendre les variations importantes de grisou en vingt-quatre heures, et les comparer aux variations des mouvements microsismiques, en prenant pour la concordance et la discordance les mêmes définitions que précédemment; comme variations importantes de grisou, je ne considérerai que celles supérieures à 0,5 p. 100 de teneur, et celles comprises entre 0,5 et 0,25 p. 100, ce qui représente des variations d'au moins 25 p. 100 dans la quantité de grisou contenu dans le retour d'air. On trouve ainsi :

TABLEAU II.

DÉSIGNATION DES POINTS	CONCORDANCES	DISCORDANCES
1° Variations, en 24h, dans la teneur en grisou ≧ 0,5 p. 100.	4	»
2° Id. < 0,5 et ≧ 0,25 id.	13	7
Totaux.	17	7

Dates.

1°	2°				
7 févr.	2 févr.	8 juin.	22 juin.	2 août.	8 sept.
1 mars.	12 id.	9 id.	23 id.	4 id.	11 nov.
10 juin.	25 id.	11 id.	25 id.	10 id.	12 id.
8 déc.	26 id.	18 id.	30 juill.	1 sept.	15 id.

Soit au total, 17 concordances contre 7 discordances.

La proportion des concordances aux discordances est dans le premier cas de 2,5 à 1, dans le second de 2,4 à 1.

II. *Comparaison des variations barométriques et des dégagements de grisou.* — On peut appliquer la même méthode de comparaison à la courbe des variations barométriques, en considérant comme points importants dans celle-ci :

1° Les jours où il s'est produit une hausse ou une baisse supérieure ou égale à 20 millimètres de mercure en vingt-quatre heures;

2° Ceux où cette variation est comprise entre 15 et 20 millimètres.

3° Enfin ceux où elle est comprise entre 10 et 15 millimètres.

J'admets qu'il y a concordance entre ces variations et celles du grisou quand une baisse barométrique accompagne ou précède de vingt-quatre heures au plus une augmentation de grisou, discordance dans le cas inverse ou quand la quantité de grisou reste constante, et réciproquement pour les hausses barométriques. On trouve ainsi :

TABLEAU III.

DÉSIGNATION DES POINTS	CONCORDANCES	DISCORDANCES
1° Hausses ou baisses barométrique $\geqq 20^{mm}$ en 24^h.	2	1
2° id. $< 20^{mm}$ et $\geqq 15$ id.	4	1
3° id. < 15 et $\geqq 10$ id.	5	7
Totaux.	11	9

Dates.

1°	2°	3°		
6 mars (pas d'observ. de grisou).	12 oct.	3 févr.	19 juill.	5 nov.
8 déc.	15 id.	1 mars.	3 août.	28 id.
15 id.	6 déc.	3 id.	13 id.	9 déc.
27 id.	16 id.	27 id.	13 oct.	20 id.
	22 id.			

En faisant comme précédemment la comparaison inverse entre les variations importantes de grisou et les variations barométriques, on trouve les résultats suivants :

TABLEAU IV.

DÉSIGNATION DES POINTS	CONCORDANCES	DISCORDANCES
1° Variations, en 24h, dans la teneur en grisou ≥ 0,5 p. 100.	3	2
2° Id. < 0,5 et ≥ 0,25 id.	11	13
Totaux.	14	15

Dates.

1°	2°				
7 févr.	2 févr.	24 mai.	11 juin.	30 juill.	8 sept.
1 mars.	12 id.	25 id.	18 id.	2 août.	11 nov.
19 mai.	25 id.	1 juin.	22 id.	4 id.	12 id.
10 juin.	26 id.	8 id.	23 id.	10 id.	15 id.
8 déc.	20 mai.	9 id.	25 id.	1 sept.	

III. *Discussion des résultats.* — D'après les résultats consignés dans les tableaux I et II, il paraît exister une certaine corrélation entre les mouvements microsismiques et les dégagements de grisou. L'influence des variations barométriques semble moins nette; mais il est à remarquer que, si l'on s'en tient aux fortes variations barométriques et aux fortes variations de grisou, les concordances l'emportent sur les discordances.

Un fait intéressant se dégage de la comparaison des tableaux II et IV et des trois courbes de la *fig.* 2, pl. VII; c'est que, en ne considérant que les fortes augmentations de grisou supérieures à 0,5 p. 100 en teneur, et *qui se sont maintenues pendant plusieurs jours au-dessus de la moyenne*, c'est-à-dire dans les périodes du 1er au 5 mars et surtout du 7 au 10 décembre, il y a coïncidence remarquable entre les trois séries de phénomènes, coïncidence que l'on peut observer également, quoique à un degré moindre, le 1er février et du 15 au 20 octobre (*).

(*) Comme on peut le voir sur la *fig.* 2bis, Pl. VII, le dégagement de grisou des 8 et 9 décembre a présenté une importance tout à fait exceptionnelle, en concordance absolue avec une bourrasque microsismique considérable et une dépression barométrique très

Des variations barométriques aussi considérables que celle du 8 décembre n'ont produit aucune influence appréciable sur le dégagement du grisou, les 26 et 27 décembre, où le tromomètre est resté absolument immobile. En revanche, des bourrasques sismiques importantes, comme celles du 17 novembre et du 14 décembre, survenues pendant que le baromètre tendait à remonter, ne

---

brusque, et très basse en valeur absolue. Nous donnons ci-dessous quelques détails sur les observations faites pendant ces deux jours dans les houillères du Nord et du Pas-de-Calais.

A la fosse d'Hérin, l'exploitation de la veine Voisine Couchant a seule donné une forte augmentation de grisou : la plus forte proportion a été constatée dans le recoupage de 250 mètres, où se font les observations à la lampe Pieler, et où elle s'est élevée graduellement de 1,5 p. 100 le 8 au matin à 3 p. 100 le 8 au soir; elle a diminué à partir de ce moment, et le 10, à six heures du matin, elle n'atteignait plus que 1 p. 100. Les ouvriers qui travaillaient à l'entretien du retour d'air de Voisine ont dû être déplacés au commencement de la dépression barométrique et le quartier interdit par des portes cadenassées. Le diagramme *fig.* 4, Pl. VI, indique, plus en détail que la *fig.* 2bis de la Pl. VII, les variations du grisou, du baromètre et des mouvements microsismiques du 6 au 10 décembre.

A la fosse Dutemple, on a également constaté des dégagements importants de grisou dans un seul quartier, d'ailleurs mal aéré, au niveau de 516 mètres. Ces dégagements ont diminué le 9 au matin et le soir du même jour le grisou avait disparu. Les autres fosses de la compagnie d'Anzin n'ont pas présenté de dégagement anormal. Une fosse non grisouteuse, la fosse Léonard, exploitant des charbons maigres, a été envahie par l'acide carbonique provenant des vieux travaux et l'on a dû l'évacuer presque complètement; elle était d'ailleurs mal ventilée par les foyers d'aérage des fosses voisines, et l'on a installé un ventilateur spécial à la fosse Léonard aussitôt après les perturbations des 8 et 9 décembre.

Dans le Pas-de-Calais, à la fosse n° 3 de Lens, les exploitations de la veine Arago ont présenté, le 8, des dégagements anormaux de grisou. A la fosse de Drocourt, dans une exploitation en descenderie ouverte depuis quelques jours et par conséquent sans vides importants dans les remblais, les tailles ont été envahies par le grisou et les ouvriers ont été immédiatement retirés de leurs chantiers. Les fosses de Drocourt et n° 3 de Lens sont remarquablement bien aérées.

paraissent pas avoir eu une influence sérieuse sur les dégagements de grisou.

V. — Conclusion.

En se reportant à la définition des bourrasques barosismiques que nous avons donnée plus haut, le rapprochement des faits énumérés ci-dessus nous amène à formuler la conclusion suivante :

Dans une couche grisouteuse à dégagement de gaz permanent et relativement régulier, les bourrasques barosismiques produisent une augmentation sensible dans le dégagement du grisou.

Sans vouloir attribuer à ce résultat une importance exagérée, il nous semble cependant mériter l'attention des exploitants de houille, et il serait utile que des observations semblables fussent faites dans d'autres bassins houillers, possédant des couches de charbon de régimes grisouteux variés. Pour une question aussi complexe que celle des dégagements de grisou, soumis à des influences très diverses, de nombreuses observations, faites avec soin et prolongées, sont nécessaires pour en dégager les lois, si elles existent; car, ainsi que le montrent nos recherches, sur une période de près de dix mois d'observations, il ne s'est guère rencontré que deux ou trois jours où les phénomènes, dont nous tâchons de découvrir les rapports de causalité, se soient manifestés avec une énergie suffisante pour en révéler la nature.

Par une décision en date du 7 avril 1887, M. Millaud, Ministre des travaux publics, a bien voulu nous charger d'une mission ayant pour but d'étudier les mouvements du sol considérés dans leurs rapports avec les dégagements de grisou. Grâce à ce précieux encouragement, il nous a été possible d'organiser, en décembre 1887, aux

Écoles de Saint-Étienne et d'Alais, et au puits de la Malafolie des mines de Roche-la-Molière et Firminy, des observations semblables à celles de Douai et de la fosse d'Hérin. Nous avons pu montrer ainsi aux ingénieurs des bassins de Saint-Étienne et d'Alais tout le parti que l'on peut tirer de la lampe Pieler comme grisoumètre à la fois simple et précis. Déjà, dans le bassin du Nord et du Pas-de-Calais, toutes les fosses grisouteuses en sont munies depuis quelques mois; des observations journalières sont faites dans les principaux retours d'air grisouteux, et consignées dans un registre spécial d'aérage (*).

Nous serons donc en mesure, dans quelque temps, de poursuivre nos études sur une masse considérable d'observations semblables à celles dont nous venons d'indiquer les résultats, et il nous sera possible de contrôler ainsi le degré de certitude des conclusions que nous avons tirées d'une première année d'expériences (**).

(*) Un arrêté préfectoral, en date du 18 août 1887, a rendu obligatoires, dans les mines du Pas-de-Calais, les jaugeages anémométriques mensuels dans les quartiers grisouteux, des dosages journaliers de grisou avec la lampe Pieler au moins dans les principaux retours d'air, enfin la tenue d'un registre spécial où sont consignées ces observations.

(**) Les derniers « *Proceedings of the North of England Institute of mining and mechanical Engineers* » (vol. XXXVII, 1888) contiennent un premier rapport du Comité chargé « *De l'étude des tremblements de terre dans le but de déterminer leur connexion (si elle existe) avec les dégagements de gaz dans les mines* ». Le comité a choisi pour ses études sismiques l'appareil du professeur Ewing, de Tokio (lourd pendule avec levier amplificateur, et enregistement électrique comme dans le protosismographe de Rossi); il n'est pas encore fixé sur le mode de dosage du grisou. L'appareil Ewing installé aux mines de Marsden a fonctionné du 1er octobre 1886 au 1er mai 1887; les mesures de grisou n'ont pas encore commencé, mais à la suite de forts mouvements sismiques survenus du 6 au 8 décembre 1886, on a noté d'importants dégagements de grisou : il y a là une coïncidence frappante avec nos propres observations.

MÉMOIRE

SUR LES

SOURCES MINÉRALES DE BOURBON-L'ARCHAMBAULT

Par M. DE LAUNAY, ingénieur des mines.

Historique. — Gisement. — Propriétés. — Travaux de captage.

Nous nous proposons, dans ce mémoire, d'étudier spécialement *la source thermale* de Bourbon-l'Archambault. Ce travail comprendra quatre parties : historique, gisement, propriétés, travaux de captage. En terminant, nous dirons quelques mots de trois autres sources situées dans le voisinage : celles de Jonas, de Saint-Pardoux et de la Trollière, qui n'ont qu'une importance des plus restreintes.

I. — HISTORIQUE.

La petite ville de Bourbon-l'Archambault, située au nord du département de l'Allier, à 20 kilomètres à l'ouest de Moulins, renferme une source thermale dont la réputation remonte à l'époque gallo-romaine.

Dès le premier siècle de l'ère chrétienne, nous trouvons ces eaux (*Aquæ Borvonis*) mentionnées par Vitruve, qui cite la piscine de Bourbon comme la plus vaste connue. On croit, du reste, en avoir retrouvé l'emplacement dans une réparation faite à l'hôtel Montespan, il y a une dou-

zaine d'années, réparation qui fit découvrir quelques dalles de marbre avec une statuette antique très mutilée (*).

Quant au captage qui existait alors, il a dans la suite servi de base à tous les autres, et ses substructions existent encore à une faible profondeur sous les fondations du captage moderne.

Sous les empereurs chrétiens, on continua à fréquenter les bains de Bourbon; quelques médailles en bronze de ce temps, peut-être offertes en *ex-voto* au dieu de la source, ont été retrouvées dans le réservoir lors d'un curage fait en 1860; nous dirons plus tard à quelles curieuses observations minéralogiques elles ont donné lieu; ici il nous suffit de constater que quelques-unes d'entre elles portaient le nom de Licinius (beau-frère de Constantin le Grand) et d'autres celui de Constance Chlore.

Au VIIIe siècle, nous savons que Bourbon fut pris et brûlé par Pépin, venu pour châtier Waifer. Puis nous le voyons donné en fief par Charles le Simple à son favori Adhémar; la principauté devient duché (**); Guy de Bourbon y construit un château important (IXe siècle); la fortune des ducs de Bourbon grandit sans cesse; enfin au XIIe siècle, nous retrouvons un document qui mentionne les sources.

C'est un curieux roman écrit en vers de la langue d'oc, par un poète du pays (***), qui paraît être venu à Bourbon pour assister aux magnificences du mariage d'un duc Archambauld (****).

(*) Aujourd'hui au musée de Moulins.

(**) Le nom d'Archambauld, ajouté à celui de Bourbon, vient d'un seigneur Archambauld Ier, dont on connaît une guerre contre Landré, comte de Nevers.

(***) *Le roman de Flamenca, publié d'après le manuscrit unique de Carcassonne*, par P. Meyer. Paris, Frank, 1865, 1 vol. in-8°. Cf. *Revue bourbonnaise*, 15 août 1884, et *le Château de Bourbon-l'Archambault*, par Gelis-Didot et Grassoreille, 1887.

(****) Un trait de la vie de celui-ci est figuré dans un tableau de

Au lieu de raconter, comme les autres poètes de l'époque, des récits de batailles ou des exploits de héros devenus légendaires, il s'est attaché à faire un tableau de mœurs contemporaines; et, comme il a choisi les bains de Bourbon pour y placer quelques-unes de ses principales scènes, nous en avons une description fort exacte.

Nous voyons d'abord que la réputation de ces eaux devait être alors considérable :

« Guillaume, dit le poète (*) (c'est son héros), va et vient tout seul par la ville, sans se soucier de la boue ni de la poussière, sans respect humain, et pourtant il ne manquait pas d'étrangers qui étaient venus de France, de Bourgogne, de Flandre, de Champagne, de Normandie, de Bretagne, pour prendre les eaux. »

Voici maintenant quelle était la disposition des bains (**) :

« A Bourbon, il y avait des bains richement installés où tous, gens du pays ou étrangers, pouvaient se bien traiter. Un écriteau placé dans chaque bain en indiquait les propriétés, et il n'y venait boiteux ni écloppé qui ne s'en retournât guéri, pourvu qu'il y restât le temps nécessaire. On pouvait se baigner quand on voulait et l'on n'avait à redouter aucun empêchement, du moment qu'on avait fait marché avec le propriétaire des bains. Dans chacun d'eux il y avait une source d'eau bouillante, et à côté surgissait une eau froide qui rafraîchissait la chaude. On trouve là des bains d'un effet certain contre toutes les maladies, chacun bien couvert et bien clos de murs comme une maison; des chambres sont préparées en lieu tranquille, où l'on peut se reposer et se rafraîchir à son aise. »

Il semble résulter de cette description qu'il n'y avait

Roger Van der Weyden, reproduit dans une tapisserie de la cathédrale de Berne (voir *la Tapisserie*, de Müntz, chez Quantin).

(*) P. 345, vers 3805.

(**) P. 301-302, vers 1492.

pas alors d'établissement unique, mais que dans chaque maison particulière se trouvait une piscine alimentée par quelque dérivation des sources, comme cela a encore lieu dans certaines villes d'eaux.

C'est un fait qui ressort également d'une relation bien postérieure (1646), celle de Dubuisson Aubenay (*), où ces piscines séparées sont décrites comme de curieuses antiquités.

« ..... En travaillant à tous ces logis, nous dit ce dernier, on a découvert, au dedans de l'édifice romain ci-dessus (situé près des bains), un plancher à grands carreaux de marbre blanc..... qu'on leva avec bien de la difficulté. Il y avait par-dessous un ciment très dur, au-dessous duquel il y avait un autre plancher de grands carreaux de pierre qui couvrait une voûte ou crypte, en laquelle il y avait de l'eau. Ce qui fait croire que c'était un bain particulier, où l'eau était conduite des bains publics qui sont tout proches, la rue seule entre deux... »

A partir du XIIe siècle, la fortune toujours croissante des ducs de Bourbon fut sans doute pour quelque chose dans la renommée que continuèrent à avoir ces sources au milieu de l'oubli de tant d'autres; nous savons que Louis IX (dont la fille épousa, en 1288, un de ces ducs), y vint une ou deux fois. Aux siècles suivants, tant pour admirer le château que pour voir les bains, tous les voyageurs qui parcoururent le centre de la France passèrent par Bourbon.

En 1569, nous avons la relation d'un géographe de Charles IX, Nicolas de Nicolay (**); puis, en 1604, celle de Jean Aubry, docteur en médecine, médecin de Mon-

(*) Manuscrit 2694 A de la Bibliothèque Mazarine, p. 20 à 39. Cf. *Revue bourbonaise*, mars 1887.

(**) *Description générale du bourbonnais en* 1569, par Nicolas de Nicolay, publiée par le comte Irisson d'Hérisson. Moulins, 1875, chap. XCV, p. 100.

seigneur le duc de Montpensier (*); en 1605, celle d'un autre médecin renommé de Moulins, Jean Banc (**); enfin, en 1646, celle de Dubuisson Aubenay (***).

Voici la description de Nicolas de Nicolay :

« Au dict bourg de Bourbon, au-dessus des halles sont les baings chauldz provenant des fontaines chaudes qui passent par mines d'alum et de soulphre et sont beaux et grandz, beaucoup plus longs que larges, tenant la forme octogone ou a huict faces, comme aussy *les trois puitz* (****) *qui sont dedans hault eslevés près de la muraille et tous trois joignant l'un à l'autre*, et sont couvers de grilles de fer fermant à clef, à ce que personne par inadvertance ny tumbe, car l'eaue qui est dedans venant des vraies sources des baings est sy extremement chaulde et bouillante que sy une personne ou quelque beste estoit tumbée dedans comme ceulx de Bourbon asseurent qu'il advint une fois à un certain homme, il seroit bien difficile de le pouvoir retirer autrement que par pièces. Lesdictz baings sont tous environnés de muraille antique pour la retention des eaues et tout autour par le dedans il y a de grandes marches et degrés de grandes pierres de taille, pour servir de siège à ceulx qui s'y baignent et y a une separation du cousté des halles au bout du grand baing d'une longue muraille de grandes pierres plates au milieu de laquelle, par un petit canal, s'écoule l'eaue dans un autre réceptoire deux fois plus petit que ledict grand baing ou les femmes du dict bourg lavent leurs linges et

(*) *Les bains de Bourbon-Lancy et l'Archambault*, de J. Aubry. Bourbonnais, CIƆIƆIIII, fol. 50.

(**) *La mémoire renouvelée des merveilles des eaux naturelles*, par Jean Banc, docteur en médecine, de Moulins, en Bourbonnais. Paris, 1605.

(***) Manuscrit 2694 A de la Bibliothèque Mazarine, p. 20 à 39.

(****) Cf. Pl. IX, les *fig.* 2 et 3 qui représentent l'état du captage en 1882.

leurs lexives, et découllant l'eaue de là faict un petit ruisseau limoneux et fumant mesmemen en hiver que les eaues sont plus chaudes qui va se joindre avec l'eaue qui descend du grand estang du chasteau et tous deux ensemble entrent dans un autre ruisseau appelé la Burge qui prend sa source au bourg de la Burge soubz ledict chastel de Bourbon et faict mouldre plusieurs moulins. »

« *Nature et propriétez desdicts Baings.* — Toute eaue chaulde ainsy que dict Vitruve au livre huitième chapitre troisième de son architecture est médicinalle pour autant qu'elle est cuyte par ses rencontées qui luy font recepvoir une autre vertu pour nos usaiges et qu'il soit vray les fontaines et baing sulphurés guérissent les morfondures et refroidissements de nerfz en les reschauffant au moings de leurs propriétés chaudes et attirant des corps les humeurs corrompues et dépravées.

« Celles qui sont pleines d'alum profittent grandement aux paralytiques et autres qui ont leurs membres mutilés parce qu'elles ouvrent les porosités des vaines puis purgent les parties affligées et par la force de leur chaleur chassent hors la maladie contraire sy bien que les langoureux en sont souventes foys restitués en leur première santé.

« Or l'eaue de ces baings est meslée avec soulphre et alum et par ce, est bonne pour les yeux troublés et chassieux, renforce la débilitation des nerfz par catharre et flux de sang sortant des narrines; elle est fort souveraine à pulmons foibles et estomac languissant, donne appetit et faict la digestion; guérit la douleur de la ratte et du foye, et les jambes ulcérées, et sert grandement pour les gouttes et toutes maladies froides et humeurs; et sy est bonne pour les percluz et pour ceulx qui ne se peuvent aider de leurs membres ou qui ont les veines ou les nerfz débilités et sert de remedde aux ydropicques et gravelleux et a ceulx qui ont la pierre et la colicque et

lasche le ventre à ceulx qui en boyvent, mais aux femmes enceintes est défendu d'en boyre et de s'en laver. »

La description de Jean Banc, trente-six ans après, est à peu près conforme à la précédente; mais, comme elle est très précise, nous en donnerons encore un extrait :

« L'adjencement est que trois grands puits entr'ouverts à dessein en divers lieux de leur structure pour l'aide de la décharge et réception de ces sources, servent à toutes trois. J'ai ouï dire qu'une seule pierre sert de fondement à tous les dits puits séparés qui, néanmoins, ont rapport les uns aux autres, assez grands, bâtis industrieusement par angles ou arêtes tirées du fonds; je crois que leur longueur (comptée la distance qui est entre chacun) peut être de 15 pieds ou un peu plus; ils sont bien cimentés, posés dedans le grand espace du bain, fort proches de la muraille, du côté de la maison du Fauconnier, tirant vers le soleil levé. Il y a trois sièges assez larges, couverts de la même muraille du bain, qui servent à reposer ceux qui se baignent. Il y a aussi autour du dit bain cinq grands degrés pour y descendre; la figure en est presque carrée et capable de tenir bien cent personnes; il est divisé en deux par une muraille faite à travers qui n'est pas également tirée, etc.... »

Après quoi il expose les facilités que trouvent les baigneurs à Bourbon et donne la composition de l'eau qui, pour lui comme pour Nicolay, est formée de soufre, bitume et nitre.

L'intérêt de ces deux documents est qu'ils nous apprennent quelle était la disposition des puits et des bains au commencement du XVIIe siècle, un peu avant qu'il y fût fait un travail assez considérable attribué généralement (nous n'avons pu trouver d'après quel indice) à Gaston d'Orléans, frère de Louis XIII.

Dubuisson Aubenay, qui visita les lieux en 1646, remarque que « la description des puits, plate-forme et la-

voir susdits sont changés depuis 20 à 30 ans et ne se trouve conforme à celle qu'en donne le médecin Auberi, intendant desdites eaux en son livre imprimé l'an 1604. »

Cependant les textes de Nicolay et de Jean Banc comparés à celui de Dubuisson que nous allons donner montrent que les dispositions principales du captage de 1641 (qui subsistait encore seul il y a cinq ans)(*) existaient déjà longtemps auparavant, peut-être dès l'époque romaine; en particulier, ces trois curieux puits juxtaposés qui servent d'orifices à la chambre où est captée la source :

« Les bains, dit Dubuisson, sont comme au pied du coteau euroaustral du bourg, vous y voyez une plate-forme de pierre de taille dure de quatre toises et demie environ de long et de deux et demie de large du milieu de laquelle sortent trois sources ou trois puits qui se joignent d'égale largeur et fabrique. Ils avaient ci-devant leur orifice au ras de la plate-forme et y avait des barres ou grilles de fer sur lesdits orifices, mais on marchait dessus et y tombait-il beaucoup d'ordures, on a donc, dans cet hiver dernier 1645, fait hausser leurs margelles qui se tiennent l'une l'autre, toutes trois en droite ligne, d'environ deux pieds au-dessus de ladite plate-forme, faites de la même pierre de taille ou grès dont est leur muraille intérieure et celle de ladite plate forme. Ils ont d'eau environ 8 pieds de profondeur comme je les ai fait mesurer et que le porte aussi la tradition populaire qui dit qu'ils sont creux de la hauteur d'un homme et demi. Au-dessus de l'eau, ils ont encore 5 pieds en plus de hauteur de margelle, de qui le diamètre est aussi de plus de 5 pieds de largeur...

« ... Le grand bain a 5 pieds et une toise de longueur et de largeur environ deux toises et demie, de profondeur 3 pieds environ... »

(*) Voir Pl. IX, *fig.* 2 et 3.

En terminant, Dubuisson Aubenay nous apprend que, depuis Jean Aubry, le bain, qui était le mode de traitement employé depuis les Romains — « car Bourbon est marqué par un lavoir ou cuve en la table itinéraire » — et qui aujourd'hui également est redevenu à peu près seul en usage, avait été remplacé par la boisson. Les lettres de Mme de Sévigné et de Boileau, dont nous dirons un mot plus loin, sont pleines en effet de l'effrayante énumération des verres d'eaux qu'on était forcé d'y boire.

La fortune de Bourbon fut grande au XVIe et au XVIIe siècle. C'était alors un défilé de tous les principaux personnages de la cour : Catherine de Médicis, puis Gaston d'Orléans, Louis XIV lui-même et, à sa suite, tous ceux qui se piquaient d'obéir à la mode. Mme de Maintenon y amena le jeune enfant de Mme de Montespan; Boileau y vint soigner un mutisme subit dont il avait été frappé à la suite d'une laryngite; Mme de Sévigné une paralysie locale causée par des rhumatismes; Mme de Montespan s'y fixa dans les dernières années de sa vie et y mourut. A cette époque, Vichy n'était qu'une humble bourgade très éloignée de ses sources, mal installée et sans hôtel. Les médecins envoyaient guérir à Bourbon les maladies les plus diverses (*). Les correspondances du temps renferment une foule de curieux détails sur les traitements qui y étaient alors en usage.

Au point de vue spécial qui nous occupe, nous ne trouvons la trace que de peu de travaux aux sources.

En 1697 pourtant, M. de Turmenges de Nointel, intendant, dans un rapport sur la généralité de Moulins (**),

(*) Voir à ce sujet un intéressant travail de M. le docteur G. Périer, *Bourbon-l'Archambault sous Louis XIV;* Paris, Ad. Delahaye, 1873; et *les Médecins du temps de Molière*, par le docteur Maurice Reynaud.

(**) Rapport de M. de Turmenges de Nointel, intendant, sur la généralité de Moulins, en 1697 (Manuscrit à la bibliothèque de Moulins). Cf. *Revue bourbonnaise*, du 15 juillet 1885.

dit que « l'on a travaillé depuis peu, par les ordres de Sa Majesté, à rétablir la pureté des eaux et la propreté des bains en faisant nettoyer les puits et distribuer ces eaux dans des bains séparés. »

Puis, dans la seconde moitié du XVIIIe siècle, la vogue de ces eaux commença à décliner; rien en effet ne se modifiait avec le temps dans la ville, ni l'établissement, ni le captage de la source, ni les demeures; il n'y a pas plus de cinq ans encore, le captage de 1641 subsistait toujours seul et, si l'on avait cessé depuis le commencement du siècle de se baigner en plein air dans le bassin réfrigérant, l'établissement n'en était pas moins réduit à quatre ou cinq salles basses si étouffées qu'il fallait en laisser les portes ouvertes pendant les bains pour ne pas être asphyxié.

Aussi la proportion des baigneurs diminuait-elle constamment; de 1824 à 1833, elle était encore de 600 en moyenne; en 1843, elle n'était plus que de 200; de 1865 à 1882 (*), au moment de l'essor énorme des villes d'eau voisines : Vichy, Royat, le Mont-Dore, Néris, le nombre atteint à peine 600.

Enfin, en 1882, l'État propriétaire des sources se résolut à faire les frais d'un établissement somptueux qui a été inauguré en 1885; en même temps, on reliait par un chemin de fer (ouvert en 1887) Bourbon à Moulins et il est permis de penser que, dans ces conditions nouvelles, cette ville retrouvera bientôt une partie de son

(*) Le nombre des baigneurs traités à l'établissement de l'État depuis 1873 a été de :

1874	1875	1876	1877	1878	1879	1880	1881	1882	1883	1884	1885	1886	1887
504	497	497	519	538	486	557	584	586	825	675	752	730	696

Le nombre des baigneurs, traités à l'hospice des pauvres, est en outre en moyenne de 650 et celui des malades militaires de 150, ce qui fait une moyenne annuelle de 1.300 à 1.400.

ancienne prospérité. Aussi le moment nous a-t-il paru opportun pour exposer ici ce qu'on sait du gisement de la source, de ses propriétés et résumer les travaux de captage qui viennent d'y être faits par M. l'ingénieur en chef de Gouvenain.

II. — GISEMENT.

A. Généralités sur la constitution géologique de la région.

Bourbon-l'Archambault est situé au nord du département de l'Allier, à peu près au centre d'un grand bassin permien limité à l'est et à l'ouest par deux chaînes granitiques au delà desquelles coulent les rivières de l'Allier et du Cher (*).

La constitution générale de la région résulte de ce plissement ancien des terrains primaires qui a affecté tout l'est du Plateau central et le Morvan en y formant des zones si nettes de direction N.-E.-S.-O.

A travers ces plis réguliers, résultant sans doute de la contraction de l'enveloppe primitive obligée de continuer à s'appliquer sur le noyau intérieur condensé, les deux vallées de l'Allier et du Cher, vallées de failles anciennes, ont seules introduit une certaine irrégularité. Mais, dans son ensemble, la constitution du pays n'en peut pas moins facilement s'expliquer en quelques mots :

« De l'Allier au Cher existent trois anticlinaux et trois synclinaux des gneiss et micaschistes. Dans chaque zone anticlinale apparaît le granite ; dans chaque pli synclinal, s'est déposé le houiller. »

Pour retrouver ces éléments théoriques dans le détail,

(*) Voir Pl. VIII, *fig.* 1 et 2, et feuilles de Moulins et Saint-Pierre (1887) dans la carte géologique détaillée de la France au 1/80.000e.

nous n'avons qu'à faire une coupe E.-O. en allant par exemple de Cosne à la Ferté-Hauterive (Pl. VIII, *fig.* 2).

Nous rencontrons d'abord à l'ouest la bande granitique de Louroux-Bourbonnais et Hérisson, limitée à l'est par une faille de 200 mètres, parallèle à la direction des plis. Cette faille, qu'on peut suivre sur 100 kilomètres de longueur de Deneuille à Sancerre, est jalonnée par les deux sources de Saint-Pardoux et de la Trollière au contact du granite et du permien. Un peu au nord de Cosne, elle se perd sous les terrains superficiels, mais les sondages très nombreux du bassin de Villefranche permettent néanmoins de la suivre.

C'est à elle qu'il faut attribuer l'absence du gneiss et du micaschiste de ce côté.

Le synclinal suivant comprend les bassins houillers de Villefranche, Bézenet, Montvicq, Doyet et Commentry. Ces lacs, séparés par l'intrusion du granite qui a refoulé devant lui le gneiss (ainsi que le montrent très nettement ses directions), et, par suite, absolument distincts comme remplissage, font pourtant clairement partie de la même zone (*).

A l'est, nous ne retrouvons pas le micaschiste qui apparaît seulement plus au sud près de Commentry, mais nous avons le gneiss, puis le granite au pli anticlinal avec un peu de granulite au Montet et, sur l'autre versant, le gneiss avec micaschiste superposé incliné dans l'autre sens.

Le synclinal suivant est celui des bassins houillers de Saint-Éloi, Noyant et Souvigny, limité par une grande faille qui traverse tout le Plateau central. Puis vient, à l'anticlinal, le granite de Treban, qui, vers le sud, est toujours accompagné à l'ouest de son manteau de gneiss, et

(*) Ce houiller, dans notre coupe, est en partie couvert par un des terrains supérieurs du permien, l'arkose de Cosne $r_n a$.

nous arrivons enfin, en franchissant une faille ancienne devenue une falaise tertiaire, dans le bassin miocène de la Limagne.

Ce sont les deux synclinaux de Villefranche et de Souvigny qui ont formé les deux estuaires où se sont déposées les premières couches du bassin permien de Bourbon.

Entre eux s'étend, comme nous l'avons vu, une bande granitique, celle du Montet, comprise entre ses deux versants de gneiss. Cette zone a un intérêt particulier pour nous, parce que c'est sur son prolongement que se trouve la source thermale de Bourbon-l'Archambault.

Actuellement, lorsque l'on regarde la carte géologique de la région, il semble qu'au nord de Gipcy et de Meillers le Plateau central soit fini, qu'on entre dans le bassin parisien. A partir de là, en effet, les couches permiennes couvrent tout le sol jusqu'à ce qu'elles disparaissent au nord sous le trias de Lurcy-Lévy, qui a son tour s'enfonce plus loin sous l'infralias, le lias et le jurassique.

Cependant, nos études stratigraphiques sur ce bassin nous ont à peu près démontré qu'à l'époque de la formation des premières couches permiennes le gneiss se prolongeait de Gipcy à Bourbon, en formant un promontoire qui n'a été submergé que pendant le dépôt des grès et argiles bariolées plus récents dits grès de Bourbon ($r_{,,}c$).

De cet état de choses ancien, il reste encore aujourd'hui deux vestiges.

Le premier est un îlot de gneiss qui apparaît à Bourbon même (à la cote 220), au fond d'un véritable entonnoir où se trouve la ville (voir Pl. VIII, *fig.* 3). La roche très granulitisée y a sa direction habituelle N.-E.-S.-O. avec un pendage ouest; et, des deux côtés, à partir de ce massif, les couches permiennes plongent, d'une part vers l'est, de l'autre vers l'ouest.

Le second se trouve dans la forêt de Messarges à la

rencontre de la route de Bourbon à Meillers avec le ruisseau de Chamoren. Là il y a eu faille postérieure entre le gneiss et le permien; mais le gneiss conserve toujours la même direction N.-E.-S.-O.

On peut même aller encore plus loin; il est bien vraisemblable que cette bande, ainsi constatée jusqu'à Bourbon, ne s'arrêtait primitivement pas là, et l'on peut affirmer sans trop de hardiesse, qu'elle s'est reliée d'abord au Morvan. Toutes les grandes failles qui découpent profondément cette région ont épousé les directions du premier plissement gneissique caché sous les terrains sédimentaires; or, en les suivant, on rencontre sur le prolongement des roches de l'Allier une longue chaîne d'îlots disjoints; celui de Neuville; le granite des sondages de la Machine; enfin le massif de Saint-Sauge : de même le houiller de la Machine apparaît comme la suite de celui de Souvigny, et l'on arrive ainsi à établir avec quelque certitude la jonction entre ces deux régions, séparées seulement en apparence.

Ce qui est particulièrement intéressant pour le sujet spécial qui nous occupe, c'est qu'à ce grand mouvement post-carbonifère se rattachent toute une série d'étoilements perpendiculaires, de cassures N.-O.-S.-E. par lesquelles sont arrivées successivement au jour presque toutes les matières minérales et que l'un de ces filons encore ouverts livre passage, comme nous le verrons, à la source thermale de Bourbon-l'Archambault (*).

B. Bassin permien et triasique de Bourbon-l'Archambault.

Le bassin permien et triasique au centre duquel est Bourbon présente de haut en bas la coupe suivante :

(*) Nous avons cherché (Pl. VIII, *fig.* 1) à mettre en évidence ce système de filons perpendiculaires à la direction générale des plissements.

Rhétien. . .	Sablons blancs avec argile rouge	l_1
Trias. . . .	Marnes irisées, étage du plâtre.	t
	Grès argileux bariolés de Tronçais avec dolomies.	t_{III-IV}
Permien . .	Grès rouges et argiles lie de vin	r_I
	Arkose de Cosne.	$r_{II}\,a$
	Grès argileux micacé	$r_{II}\,b$
	Grès et arkoses de Bourbon avec argiles rouges et vertes.	$r_{II}\,c$
	Schistes bitumineux de Buxière	$r_{II}\,d$
Houiller. .	Poudingues, grès et schistes	h_3

Nous dirons successivement quelques mots de chacun de ces terrains, en renvoyant pour plus de détails à une étude publiée dans le *Bulletin de la Société géologique* (*).

Rhétien. — Le rhétien n'a jamais plus d'une cinquantaine de mètres d'épaisseur. Il commence par des argiles rouges et comprend comme terme essentiel une couche d'arkose blanche sableuse et kaolinisée exploitée comme sablon au pont du Veurdre et à Decize.

Étage du plâtre. — L'étage du plâtre est caractérisé par la présence de « grès fissiles » que des délits de mica divisent en tables minces. Ces grès sont compris dans des marnes rouges et vertes. Le plâtre lui-même est toujours accompagné d'argiles grises. On l'exploite à Grandvaux, près de Lurcy-Lévy et dans les environs de Decize.

Grès argileux bariolés de Tronçais. — Les grès argileux bariolés de Tronçais forment de grandes masses sans stratification nette que les eaux ravinent souvent profondément. Ils sont reconnaissables à des bariolures jaune orangé et violet lie de vin avec des parties restées blanches.

Cet étage comprend du côté de Couleuvre et de Saint-Plaisir des bancs très continus et atteignant parfois 1 mètre d'épaisseur de silex jaunes et noirs.

A l'ouest du Cher, vers la Châtre et Cluis, c'est lui, le

(*) *Bull. Soc. géol.*, 3e série, t. XVI, p. 298.

permien disparaissant, qui forme la bordure immédiate du massif de micaschistes.

Du côté de la Machine, il est représenté par un banc de calcaire caverneux à géodes siliceuses, et souvent divisé en rognons, le banc des Ponteaux.

Grès rouge. — Le grès rouge, étage supérieur du permien, est peu développé dans l'Allier. Il forme la ligne de coteaux qui va de Franchesse à Ygrande. A la base, du côté de Lavaurouge, il commence par des grès fins micacés verts ou rouges au-dessus desquels vient un grès rougeâtre grossier alternant avec des argiles rouges.

Au sommet il a subi une silicification très énergique qui en fait une roche compacte d'aspect fondu et vitrifié, généralement brune à l'extérieur, rosée dans la cassure, qu'on retrouve partout dans les cailloux pliocènes de la région. C'est ce banc silicifié qui, résistant aux érosions, à formé la crête rectiligne de Franchesse à Ygrande et limité ainsi au nord la cuvette de Bourbon.

Arkose de Cosne. — L'arkose de Cosne est une roche très spéciale, en relation probable avec des phénomènes hydrothermaux, qui couvre sur une épaisseur de 40 à 50 mètres presque tout le bassin de Villefranche jusqu'à la hauteur de Louroux-Bourbonnais.

Ce sont des bancs assez mal réglés, généralement rubéfiés, avec des noyaux arrondis rouges ou jaunes, quelquefois, au contraire, entièrement blancs. Ils ressemblent à s'y méprendre au sidérolithique éocène qu'on trouve non loin de là dans la vallée du Cher.

Près du terrain primitif, à Commentry et à Montvicq, les galets de granite et micaschite y sont fréquents; plus au nord les grains de quartz vitreux avec un ciment argilo-siliceux prédominent. Des bancs d'argilolite blanche et des concentrations de calcédoine s'y intercalent.

Ce terrain contient des plantes permohouillères en deux points : au puits Sainte-Marie de Montvicq et à côté du Châtelet, près Buxière.

Grès argileux micacé. — Le grès argileux micacé n'a guère que 20 mètres d'épaisseur; on le trouve au domaine du Jeu, près de Bourbon (Pl. VIII, *fig.* 3), formant des talus verticaux auxquels l'érosion a donné une forme columnaire. C'est un grès à grain très fin, jaunâtre, divisé en tablettes par des lits de mica et qui tombe en poussière entre les doigts.

Grès et arkoses de Bourbon. — Les grès et arkoses de Bourbon sont le terrain qui nous intéresse le plus parce que c'est celui qui entoure la source thermale.

L'ensemble de l'étage est formé de grès quartzeux généralement blancs ou rouillés, alternant avec des argiles bariolées rouges ou vertes. Trois niveaux bien fixes ont permis d'y établir des démarcations. Ce sont de bas en haut :

1° Un banc de calcaire noir ou brun très siliceux, qui n'a généralement pas plus de $0^m,40$ à $0^m,50$ de haut, mais qui tranche assez par son aspect sur les terrains avoisinants pour qu'on puisse en suivre les affleurements dans tout le bassin.

Ce calcaire est particulièrement abondant sur la rive est de l'étang; on le retrouve dans la tranchée du chemin de fer de Bourbon et sur la route de Bourbon à Franchesse; nous l'avons fait figurer ainsi que le niveau suivant sur la carte de France au 1/80.000e (Pl. VIII, *fig.* 3).

2° Quelques mètres au-dessus, un lit de *schistes papier* de $0^m,15$ à $0^m,20$ d'épaisseur, très flexibles, très minces, très élastiques et contenant en plus d'un point, par exemple à la carrière de la Queue de l'étang, près de Bourbon, vers la Grempille, sur la route de Couzon et au sud-est de Franchesse, des empreintes assez complètes

de poissons, en particulier le *Palæoniscus angustus* (Agas.) caractéristique des schistes permiens des environs d'Autun.

3° Presqu'en haut de l'étage, sous les grès argileux micacés du jeu d'en haut, un « grès tuile » formant des plaquettes minces, sonores, d'épaisseur très régulière et dont la cassure brune ressemble à celle d'une poterie.

Les grès qui constituent la masse de tout cet étage sont en général composés de grains de quartz arrondis et d'un peu de feldspath plus ou moins agglutinés par un ciment argileux.

Au contact du gneiss, à Bourbon, ils passent à de véritables arkoses, c'est-à-dire à des roches où les éléments du gneiss sous-jacents ont été ressoudés après destruction.

Cette arkose est principalement formée de petits grains de quartz hyalin avec quelques fragments de silex verdâtre, gris ou noir, quelques lamelles de feldspath blanc non altéré à l'éclat nacré, des parcelles de feldspath entièrement kaolinisé et un peu d'argile ocreuse, toutes ces matières étant réunies par le ciment siliceux.

En plusieurs points du bassin et en particulier à Bourbon, ces grès ou arkoses ont été en outre l'objet d'une silicification postérieure, qui en a fait des roches très compactes, à l'aspect comme fondu, recherchées pour le pavage ou pour l'empierrement. On peut les observer facilement aux environs de Bourbon, à la carrière de la route de Moulins, à celle de Septfonds, à celle de la Queue-de-l'Étang ainsi qu'aux Bruyères-de-Briette.

Cette silicification nous paraît en relation avec des filons de quartz dont le remplissage a signalé la fin de l'époque permienne et qu'on retrouve en très grand nombre dans la région : à Louroux-Bourbonnais, à Vizelle, à Maltaverne, à Messarges, à Briette et à Bourbon même, où le filon d'où sort la source fait partie de leur faisceau.

L'étage des grès de Bourbon renferme, à Coulandon, une flore permienne intéressante.

On y remarque, d'après les déterminations de M. Zeiller : *Calamites Suckowi*, *Annularia stellata*, *Ann. spicata*, *Asterophyllites equisetiformis*, *Sphenophyllum angustifolium*, *Pecopteris Platoni*, *Pec. oreopteridia*, *Pec. polymorpha*, *Sigillaria Brardi*, *Cordaïtes*, *Cardiocarpus*.

L'*Ann. spicata* est une espèce du rothliegende de la Saxe.

Schistes bitumineux. — L'étage des schistes bitumineux de Buxière comprend essentiellement des grès et schistes de couleur noirâtre analogues à ceux du houiller; il se caractérise par trois niveaux qui sont de bas en haut : 1° la houille; 2° le schiste bitumineux; 3° des bancs de silex, calcaire fétide et schiste bitumineux mince, intercalés dans les grès.

La flore de cet étage est de l'époque intermédiaire, permo-houillère. On trouve dans la houille, d'après M. Grand'Eury : communément des *Psaroniaulolon*, de fréquentes écorces de *Cordaïtes* et de *Calamodendron*, de nombreux *Stigmaria ficoïdes;* dans les roches schisteuses des *Equisetites infundibuliformis*, assez souvent des *Psaroniocaulon*, des *Dictyopteris*, *Pecopteris polymorpha*, et, dans une intercalation schisteuse de la houille, aux Justices, des *Walchia piniformis*.

Le silex renferme de nombreux débris de plantes, des racines de *Psaronius giganteus*, des pétioles de fougères.

La faune comprend de très nombreux poissons de l'espèce des *Palæoniscus*, le *Palæoniscus Delessei* (Sauvage), l'*Onchus simplex* (Sauvage), l'*Elonichtys*, etc., avec des épines (*Ichtyodorulites*) et des *Coprolithes*, des dents à deux racines d'un requin, le *Diplodus;* en outre, dans un grès calcarifère, aux Bourrus, près de Souvigny, nous avons trouvé des fragments de vertébrés analogues à ceux

d'Autun, une mâchoire et un fragment de tête paraissant appartenir à un *Actinodon Frossardi*, des vertèbres avec leur hypocentrum encore séparé, de petits fémurs, etc.

C. Roches primitives.

1° *Gneiss granulitisé.* — Le gneiss granulitisé forme, à Bourbon, un îlot de forme grossièrement trapézoïdale, ayant environ 7 à 800 mètres de côté, au milieu du bassin permien (Pl. VIII, *fig.* 4).

Cet îlot n'est pas ramené au jour par des failles, comme on serait d'abord tenté de le croire. Il fait partie du promontoire gneissique émergé à l'époque des schistes bitumineux de Buxière, dont nous avons déjà parlé, et son affleurement s'explique dès lors suffisamment par la position de Bourbon au fond d'un entonnoir, à la même cote que Moulins (220 au-dessus de la mer).

La superposition nette du grès permien au-dessus du gneiss peut s'observer en particulier sur la route neuve, construite cette année même en face de l'établissement pour aller à la gare. On y voit, à 200 mètres environ de l'établissement, le permien reposer sur le gneiss par un plan à peu près horizontal.

D'ailleurs, de quelque côté qu'on quitte Bourbon, on retrouve toujours, en montant la pente de tous les coteaux, (à l'exception seule de celui de Villefranche), le grès permien arrivant à sa cote normale. Un plan ci-joint (Pl. VIII, *fig.* 4) donne aussi exactement que possible les limites superficielles de cet îlot.

Les feuillets de ce gneiss sont dirigés d'une manière très constante nord-15° est avec un fort pendage vers l'ouest. Cette direction est très nette à côté des nouveaux réservoirs, à quelques mètres derrière l'établissement, ainsi qu'à l'entrée du château en montant par les escaliers. Elle rattache bien ce gneiss de Bourbon à celui

qu'on observe plus au sud, à l'extrémité du Plateau central et qui, depuis le Mont-Dore, conserve (sauf les accidents de détail) une direction générale nord-est ou nord-nord-est.

Le gneiss, dans un espace si restreint, affecte des allures très variées.

Dans une petite carrière, qui se trouve au pied du rempart est du château, sur une ruelle latérale parallèle à la route de Couzon, on en a une coupe assez curieuse.

Le front de taille étant à peu près parallèle à la direction des feuillets, on les voit superposés les uns aux autres par des plans en apparence horizontaux. A la base, c'est une roche dure, compacte, silicifiée, grise avec des veines minces de granulite plus rose injectées parallèlement aux feuillets.

Au-dessus il y a une roche sans schistosité nette, remarquable par ses grains un peu arrondis de feldspath kaolinisé formant comme des losanges successifs dont la grande diagonale serait parallèle à la stratification et ses micas noirs bronzés, étirés tout autour des feldspaths. Le quartz, très rare, accompagne le mica sous forme de petits grains allongés et vitreux (*).

Enfin, entre les feuillets, de grosses veines de granulite rose compacte, dont on peut étudier les ramifications, ont été manifestement injectées après coup.

Si l'on part de ce point en marchant vers l'ouest, par suite, en montant les couches, on trouve au pied de la tour de Quiquengrogne un gneiss à structure un peu granitique, mal feuilleté, au milieu duquel la granulite franchement orientée et bordée de concentrations pegmatoïdes forme de larges bandes nord-20°-est.

A l'entrée du château par l'escalier ouest, à côté de la

(*) Cette roche se trouve également à côté des bassins réfrigérants.

maison d'école, et enfin sur le bord de l'étang, les mêmes phénomènes de granulitisation se reproduisent d'une manière constante.

Parfois, sur le bord de l'étang, cette granulite est accompagnée de quelques veines de quartz. On peut reconnaître au microscope, sur des échantillons venant de cette région, les minéraux qui accompagnent fréquemment le contact de la granulite avec le gneiss : cordiérite et sillimanite (*).

Partout la roche, avec son aspect complexe, est bien celle que le service de la Carte géologique de France appelle gneiss granulitique ($\xi\gamma^1$), c'est-à-dire un gneiss injecté d'innombrables filons de granulite et qui peut arriver à prendre par là l'aspect d'une roche spéciale, comme le gneiss rouge de Saxe et du Morvan.

Granulite. — La granulite se présente presque partout en veines minces injectées dans le gneiss ; on peut toutefois rencontrer en quelques points les filons plus puissants et à peu près normaux dont ces veines ne sont que les ramifications. L'un de ces filons, situé un peu au sud de la croix de Villefranche, contient un peu de grenat grossulaire ; en face de la tour nord-est du château, on rencontre quelques cristaux de tourmaline noire.

D. Filons et fractures.

Le gneiss et l'arkose de Bourbon sont traversés par un très grand nombre de filons dont la direction moyenne est nord-ouest (voir Pl. VIII, *fig.* 4).

Nous avons dit, dans les considérations générales, comment ces filons se rattachaient pour nous à un important système de fractures provoquées par le plissement primitif des gneiss et des micaschistes.

(*) Voir *Bulletin de la Société géologique*, 8 novembre 1886.

Nous nous bornerons ici à décrire ceux qu'on rencontre autour de la source.

A la carrière de Sept-Fonds, où ils sont faciles à étudier, les matières filoniennes se sont généralement injectées dans les fissures de la roche, qui ont là deux directions principales : l'une nord-nord-est, l'autre perpendiculaire. Ces filons n'ont pour la plupart que quelques centimètres d'épaisseur et sont remplis simplement de quartz hyalin en cristaux implantés normalement aux parois des fentes, mais on en voit deux qui ont de $0^m,30$ à $0^m,50$ d'épaisseur et dont le remplissage est formé de quartz, de barytine et de fluorine. Le quartz est incolore, transparent et nettement cristallisé, en prismes pyramidés ; il forme quelquefois dans des géodes de grands cristaux dont les faces ont jusqu'à deux centimètres de côté.

La barytine est en lamelles à éclat nacré, blanches ou légèrement rosées, souvent translucides.

La fluorine est translucide, incolore ou verdâtre ; elle remplit au milieu du quartz des cavités polyédriques aux parois desquelles elle n'adhère pas. Il est visible que ses cristaux sont antérieurs à ceux du quartz, qui sont venus s'implanter perpendiculairement sur les faces planes. Dans les géodes, les faces des cristaux de quartz et des tables de barytine sont souvent recouvertes d'un mince enduit d'hématite rouge ou d'oxyde de manganèse.

Quelquefois la barytine est remplacée par de la strontiane sulfatée rose, dont les lamelles s'assemblent de manière à constituer de gros rognons superposés aux cristaux de quartz.

Les filons de fluorine et de barytine, presque tous très minces, forment une traînée à travers le gneiss qu'on peut suivre à la source thermale, derrière l'hôtel Montespan, et surtout sur le chemin du haut du parc qui longe les bassins réfrigérants.

La construction de ceux-ci en a fait mettre au jour d'assez grandes masses qu'on retrouve encore parfois dans le pavage de la ville.

Nous montrerons plus loin, en parlant des propriétés chimiques de la source, que les matières qu'elle contient en dissolution sont les mêmes que celles qui forment le remplissage de ces anciens filons.

Enfin en dehors des filons minéralisés, tout l'ilot de gneiss de Bourbon, ainsi que l'arkose superposée, sont traversés par des systèmes de cassures vides généralement rectangulaires ; nous avons eu l'idée de relever leurs directions à la boussole et nous avons constaté d'une manière à peu près constante, aussi bien dans le gneiss que dans l'arkose, deux directions nord-sud et est-ouest, celle est-ouest étant plus importante.

Par exemple, dans le gneiss, nous trouvons à Villefranche, 90° ; le long de l'étang, 85° à 90° ; sur le bord de la Burge, 85° à 90° ; derrière l'hôtel Montespan, 85° ; près des bassins réfrigérants, 90° et 140° ; et dans l'arkose, à Sept-Fonds, 0° et 110°, avec la barytine à 110° ; à la carrière de la route de Moulins, 0° et 90°, avec barytine à 90° ; à la Queue-de-l'Étang, deux ou trois fentes très verticales à 0° et 90° ; de même au petit Vernouillet, aux Nauds, à l'ancienne route de Meillers, etc.

Cette orientation régulière des cassures nous parait prouver l'existence d'un mouvement postérieur au permien ayant affecté toute cette région dans le sens est-ouest.

E. Points d'émergence de la source.

Suivant le grand axe du réservoir qui forme le captage du XVIe siècle, il existe une fente de quelques centimètres de large par laquelle la source sort en bouillonnant.

Cette fente va du centre du puits ouest jusque sous le puits est, ce qui donne une direction nord-25°-ouest; puis elle tourne un peu ouest et continue jusque vers le long côté où elle se poursuit peut-être encore quelque temps sous les maçonneries.

Si l'on se dirige plus loin dans le même sens, on rencontre dans la maison située en face de l'hospice, à l'angle de la rue des Puits et de la rue de la Paroisse, un puits qui a traversé un filon contenant de la pyrite et où il sort un filet d'eau chaude.

La source charrie constamment un sable quartzeux blanc grisâtre où l'on a trouvé des fragments de feldspath blanc, du spath-fluor et des grains siliceux réunis par un ciment feldspathique décomposé, éléments arrachés au gneiss sous-jacent et qui constituent par leur association une arkose contemporaine, analogue à celle qu'on retrouve à diverses époques géologiques au fond du remplissage des bassins de roches primitives.

La proportion de ce sable n'est pas bien abondante; on a pu d'ailleurs la mesurer exactement quand, en 1860, on est venu, après deux siècles et demi, curer le réservoir construit vers 1600; il y en avait alors une épaisseur de $1^{m},60$.

Ce sable n'est pas projeté par l'eau, il y est simplement en suspension à l'état de matière ténue ; une fois déposé, il se coagule sur certains points peu à peu.

La fracture d'où sort la source est intéressante à étudier; c'est, en effet, un véritable filon encore ouvert où l'on trouve de la barytine, de la galène, du sulfate de strontiane; à une certaine distance de la fente, on paraît être dans une veine de pegmatite avec nombreuses veinules de spath-fluor violet et des cristaux de pyrite de fer. Sur les parois mêmes, ce serait, d'après M. de Gouvenain, qui a pu voir ce gisement à l'époque du curage, un produit de remaniement postérieur ayant le caractère d'une

brèche peu consistante; c'est là principalement que se trouvent la galène et la strontianite.

Cette fente thermale de Bourbon fait, comme nous l'avons dit, très nettement partie de la traînée filonienne de filons de barytine et de spath-fluor que nous avons suivie à travers toute la ville.

Il ne paraît donc pas douteux que l'on ait affaire à un filon ancien de l'âge des arkoses triasiques qui s'est réouvert postérieurement et livre passage aujourd'hui à des eaux contenant encore les éléments mêmes qui l'ont minéralisé, en particulier deux corps assez rares dans les sources : le fluor et la strontiane.

III. — PROPRIÉTÉS.

A. Débit de la source.

La première mesure un peu précise que nous ayons du débit de la source de Bourbon, est celle que fit Pascal, en 1669; il avait opéré alors qu'il y avait sept pieds d'eau (soit $2^m,32$) sur les griffons, et disait : « Elle est abondante au point de faire aller un moulin et de donner toutes les heures 100 muids d'eau »; ce qui, à 268 litres par muid, fait 643 mètres cubes par vingt-quatre heures.

Puis, en 1840, nous trouvons dans l'annuaire des eaux minérales de Longchamps un chiffre, assez fantaisiste, comme nous le verrons plus loin, mais qui, néanmoins, fut reproduit, en 1843, par Boulanger, dans sa statistique géologique de l'Allier, et adopté ensuite sans vérification pendant bien des années. D'après lui, le débit aurait été alors de 2.400 mètres cubes par vingt-quatre heures.

On en était là quand, en 1858, M. l'ingénieur en chef des mines Pigeon et M. l'inspecteur général Levallois essayèrent un nouveau jaugeage en recevant le jet à sa

sortie du petit puits dans un vase gradué. Ils trouvèrent dans une expérience 202 mètres cubes, dans l'autre 230 mètres cubes.

Ces chiffres, à peu près le dixième de celui de Boulanger, étaient trop réduits pour ne pas causer une certaine émotion dans le pays ; M. l'ingénieur en chef des mines de Gouvenain fut chargé de faire un jaugeage très précis pour en vérifier le résultat.

Ses expériences, réalisées le 28 et le 29 mai 1859, ont été décrites dans un rapport en date du 30 mai 1859 dont nous extrayons les détails suivants.

On fit deux séries d'expériences distinctes, les premières fondées sur l'épaisseur de la lame d'eau dans un canal de fuite lorsque le débit devenait constant, les secondes sur le temps nécessaire pour remplir un vase de capacité connue.

Dans le premier cas, on prit un déversoir en tôle mince de $0^m,10$ de large, qu'on adapta au canal de fuite de la citerne placé sous le hangar contigu aux cabines de bain et l'on calcula le débit en raison de l'épaisseur de la lame d'eau par la formule

$$Q = 0,4 LH \sqrt{2gH},$$

dans laquelle Q est le débit en mètres cubes par seconde, L la largeur du déversoir, H la hauteur en mètres de la lame d'eau et $g = 9,81$.

Au bout de cinq à six heures d'écoulement, par un déversoir de $0^m,10$, la hauteur de la lame se tenait sensiblement entre $6^{cm},5$ et 7 centimètres, ce qui donne 268 à 283 mètres cubes par vingt-quatre heures, soit 273 en moyenne.

Dans la seconde série d'expériences avec des vases gradués, on trouva de 275 à 290 mètres cubes.

En raison des nombreuses causes d'erreur provenant du mauvais état des parois et de la pression due à la

hauteur assez considérable à laquelle il fallait laisser monter l'eau pour obtenir un débit suffisant par les robinets des piscines, on pouvait admettre 300 mètres cubes.

Ce résultat, confirmant les résultats des expériences précédentes, pouvait faire craindre que la source ne fut en train de disparaître, on en chercha la cause, on crut la trouver dans l'accumulation des détritus et des sables projetés par la source qui se faisait au-dessus du griffon, et M. de Gouvenain fut chargé d'effectuer un travail de curage.

A l'occasion de ce travail, profitant de ce qu'on était obligé de mettre le réservoir à sec, il put mesurer successivement le débit à des hauteurs différentes et obtenir ainsi des résultats précieux.

Le 21 janvier 1860, l'eau se trouvant à $0^m,70$ en contrebas de l'orifice du réservoir général, une caisse de 137 litres de capacité fut remplie en $43^s,63$, ce qui correspond à un débit de 272 mètres cubes par vingt-quatre heures, chiffre très rapproché des précédents : au contraire, à des profondeurs plus grandes, on trouva successivement les résultats suivants :

à $0^m,70$		de l'orifice,	débit par seconde,	$3^l,140$;	par 24 h.,	270^{m3}	
	1,10						119^{m3}
à $1^m,80$		id.	id.	$4^l,502$	id.	389^{m3}	
	1,10						118^{m3}
à $2^m,90$		id.	id.	$5^l,872$	id.	507^{m3}	
	2,45						436^{m3}
à $5^m,35$		id.	id.	$10^l,917$	id.	943^{m3}	

Ce qui prouve que l'augmentation de débit par mètre de diminution de charge, d'abord constante et égale à 107 mètres cubes jusqu'à $2^m,90$ de profondeur, croît ensuite bien plus rapidement. Dans la dernière expérience, il y avait encore $0^m,40$ d'eau sur les griffons, de sorte que le débit à l'émergence doit être environ 1.000 mètres cubes.

Au niveau, où avait opéré Pascal, le débit se trouvait

être ainsi de 645 mètres cubes, c'est-à-dire à très peu de chose près le même que celui qu'il avait trouvé, ce qui prouvait que le régime de la source n'avait pas sensiblement changé depuis cette époque.

On peut se demander quelle est la raison de cette augmentation de débit avec la profondeur et comment on en pourrait trouver la loi théorique.

La question est en résumé assez simple, car il est facile de la ramener à un problème traité dans tous les cours d'hydraulique : celui des puits artésiens.

L'eau qui arrive au jour par les sources thermales et qui est chaude parce qu'elle a pénétré dans les couches profondes du globe, n'est autre que celle qui est tombée sur les montagnes voisines, qui est descendue par de profondes fissures et qu'une grande fracture du sol, une faille ou un filon, par exemple, ramène brusquement au jour. Ces sources sont fréquentes dans les régions où il y a des schistes anciens, en particulier des gneiss feuilletés ou des micaschistes, comme ceux qui se trouvent au sud de Bourbon, parce que ces gneiss, d'une part sont très redressés, ce qui permet aux pluies de descendre profondément entre les strates, et, de l'autre, très coupés de failles, ce qui ramène les sources brusquement au jour.

La seule différence qu'il puisse y avoir avec la théorie simple des puits artésiens, c'est qu'il y a sans doute lieu de tenir compte d'une certaine quantité d'eau qui se vaporise dans la profondeur et qui intervient tant par une diminution ou une augmentation de poids, si nous admettons qu'elle n'est pas constante, que par la pression qu'elle exerce. Mais, si nous supposons pour un moment que ce matelas de vapeur reste invariable, il est facile de voir que sa présence ne change que les données numériques du problème, qui ne nous occupent pas ici.

Or, dans un puits artésien, si on ouvre un orifice au-

dessous de la surface piézométrique où l'eau s'établirait à l'état stable (hydrostatique), le débit est d'autant plus grand que l'orifice d'écoulement est plus bas; car, les résistances diminuant, la formule de Bernoulli montre que la vitesse augmente; et, comme la section reste constante, le débit augmente aussi d'autant plus vite que l'on s'enfonce davantage. C'est le fait constaté à Bourbon.

Maintenant, si la pression qui fait remonter l'eau varie soit par suite d'influences barométriques, soit par des circonstances internes, le débit doit changer.

C'est ainsi que les sources thermales ressentent fréquemment l'influence des tremblements de terre qui, en produisant une série d'ondulations dans le sol, modifient nécessairement les conditions d'écoulement.

A Bourbon, en particulier, le fait a été mis en lumière de la manière la plus nette.

Le 1er novembre 1755 (au moment du tremblement de terre de Lisbonne), entre trois et quatre heures du soir, le volume de la source augmenta au point qu'elle déborda par-dessus les margelles des puits et inonda la ville. L'eau, ardoisée d'abord, devint blanchâtre, elle charriait un dépôt qu'on recueillit en filtrant et qui égalait le vingtième du poids de l'eau; sa chaleur s'accrut singulièrement; sa saveur devint âcre et savonneuse. La source ne revint à son état ordinaire que le 4 novembre. Les autres sources de la région éprouvaient, d'ailleurs, des variations semblables en même temps.

II. Température de la source.

La température de la source prise dans les puits est de 52°,25. En 1860, lorsqu'on put la prendre au griffon même, elle était de 53°. En admettant un degré géothermique de 31 mètres, cela suppose, pour la nappe qui

l'alimente, une profondeur minima de 1.700 mètres, nécessairement dépassée en réalité puisque l'eau chaude à sa remontée vers le jour doit toujours perdre quelque peu de sa température par conductibilité.

M. de Gouvenain, qui a fait depuis de longues années des observations thermométriques à Bourbon, a constaté que la température n'était pas absolument la même dans les trois puits S, S', S'' (voir Pl. IX, *fig.* 2 et 3), c'est-à-dire aux divers points de la même fente et que l'eau était toujours plus chaude au puits le plus voisin de l'établissement. En outre, il a remarqué des variations fréquentes en un même point, d'une loi difficilement déterminable et probablement en relation avec les variations barométriques.

Pour étudier cette question d'un sérieux intérêt, il avait proposé d'établir au fond du réservoir un appareil thermométrique enregistreur, ce qui eut été d'une réalisation facile et aurait peut-être éclairé d'un nouveau jour un problème curieux; il est regrettable que des raisons d'économie aient empêché de donner suite à ce projet.

C. Propriétés physiques et médicales.

L'eau de la source de Bourbon est claire et limpide, quoique tenant en suspension des petits corps de couleur ocreuse. Si on la laisse refroidir, elle devient un peu louche et se couvre d'une pellicule de carbonate de chaux; dans le réservoir de la source et surtout dans les bassins exposés au soleil, elle paraît verdâtre, circonstance due aux conferves abondantes qu'elle dépose sur les parois de ces bassins (*). Ces conferves sont principalement le *Nostoc thermalis*, quelques Oscillaires, des Zygnémas. Ce sont des matières molles et onctueuses dont les vacuoles

(*) *Étude sur les conferves de Bourbon*, par le docteur Grellon, et VI des *Annales de la Société d'hydrologie médicale.*

sont remplies des gaz acide carbonique et azote dégagés par la source.

L'eau elle-même doit à ces matières d'être grasse au toucher et comme savonneuse.

Elle est inodore, mais par le refroidissement prend une odeur hépatique très prononcée.

Sa saveur, légèrement salée lorsqu'on la boit chaude, devient âcre et nauséabonde par le refroidissement.

Au point de vue médical (*), elle est principalement employée dans le traitement des rhumatismes, des paralysies, des scrofules et de certaines maladies nerveuses.

D. Composition chimique de l'eau et de ses dépôts.

De bonne heure on s'est préoccupé de savoir ce qu'il y avait dans ces eaux thermales dont on constatait les propriétés médicales. Dès l'époque des alchimistes on fit quelques analyses qui, sous une phraséologie un peu trop étrange pour nous, contiennent parfois quelque part de vérité. En 1569, Nicolas de Nicolay attribuait, ainsi que nous l'avons vu, l'efficacité des eaux de Bourbon au soufre et à l'alun qu'elle contenait suivant lui; le procédé d'analyse qui avait donné ce résultat erroné était des plus primitifs; il consistait simplement, comme Nicolay nous l'expose à propos de la source de Saint-Pardoux (voisine de celle de Bourbon), à faire distiller plusieurs fois et diligemment, puis à sécher le sédiment demeuré au fond de l'alambic et à examiner les cristaux.

On eut pu ainsi reconnaître au moins le sel marin qui est abondant à Bourbon et qu'un M. de l'Orme, mentionné par Dubuisson-Aubenay, y trouva en 1646. Mais c'est

(*) Voir *Bourbon-l'Archambault*, par le Dr Regnault, chez Masson, 1886.

sans doute lui qu'on prit d'abord pour « du vrai alun de roche, rendant l'eau astringente, salée et desséchante. »

Une méthode un peu plus sérieuse fut employée, en 1729, par Boudluc qui arriva déjà à un résultat assez approximatif; puis, J. Paschal, Chomel, Venel; Faye, en 1834; Ossian Henry un peu plus tard, firent de nouvelles analyses; en 1860, un échantillon pris au griffon même, à 5^{m},46 en contre-bas de l'orifice du puits, fut étudié par Rivot au laboratoire de l'École des mines en même temps que M. de Gouvenain s'attachait à la recherche des corps rares; enfin, en 1885, M. Willm, au nom de la commission de revision de l'*Annuaire des eaux minérales*, fit une analyse des plus complètes. Nous donnons ici successivement les résulats de ces dernières analyses qui présentent, comme il est facile de le voir, de notables différences et sont, par suite, intéressantes à comparer.

Analyse de Faye (1834) (*).

(Eau, 1.000 grammes).

Acide carbonique	3^{lit}
Carbonate de soude	0,530
Id. de chaux	2,370
Id. de magnésie	1,520
Id. de fer	0,500
Acide hydrosulfurique	quantités indéterminables
Azote	
Sulfate de soude	0,540
Id. de potasse	traces
Chlorure de sodium	1,780
Id. de calcium	»
Silice	1,800
Matières extractives anormales	0,800
Total	9,840

(*) Voir *Nouvel essai sur les eaux de Bourbon-l'Archambault*, par Faye.

Analyse de M. O. Henry.
(Eau, 1.000 grammes).

Résidu après évaporation	3,98
Acide carbonique libre	1/6 du vol.
Bicarbonate de chaux	0,507
Id. de magnésie	0,470
Id. de soude anhydre	0,367
Sulfate de chaux } Id. de soude }	0,220
Id. de potasse	0,011
Chlorure de calcium } Id. de magnésium }	0,070
Id. de sodium	2,240
Id. de potassium	traces
Bromure alcalin	0,025
Silicate de chaux } Id. d'alumine }	0,370
Id. de soude	0,060
Oxyde de fer à l'état de crénate	0,017
Matière organique	»

Analyse du laboratoire des mines (1860).

Résidu fixe	2,942
Acide carbonique libre	0,348
Acide carbonique des bicarbonates	0,499
Id. id. des carbonates	0,519
Id. sulfurique	0,303
Id. chlorhydrique	1,678
Silice	0,085
Alumine et oxyde de fer	0,010
Chaux	0,161
Magnésie	0,028
Potasse	0,002
Soude	1,499
Total	4,264

M. de Gouvenain y constatait, en outre à cette époque, la présence de traces d'iode imperceptibles (*), de 7 milligrammes de brome et de 0gr,00268 de fluor; de lithium, de cœsium et de rubidium, décelés par le spectroscope.

(*) Voir *Annales des mines*, t. III, 1873.

Analyse de M. Willm (1885).

	grammes		
Acide carbonique (CO^2O) du dépôt	0,1906		
Calcium	0,1116	Chaux	0,1562
Magnésium	0,0093	Magnésie	0,0155
Oxydes de fer de manganèse	0,0925		
Silice	0,0925		
Chlore	1,0863	Acide chlorhydrique	1,116
Brome	0,0033		
Iode	traces		
Acide sulfurique (SO^3O)	0,3240		
Acide carbonique des alcalis (CO^2O)	0,2693		
Sodium	1,0217	Soude	1,3780
Potassium	0,0698	Potasse	0,0841
Lithium	0,00235		
Acide arsénique et phosphorique	traces		
Fluor	traces		
Cuivre	traces		
Total	3,18185		

Groupement hypothétique des éléments.

	grammes
Acide carbonique combiné (CO^2)	0,6745
Id. libre	0,3667
Id. total	1,0412
Carbonate de calcium	0,2791
Id. de magnésium	0,0324
Id. ferreux et manganeux	0,0016
Silice	0,0925
Carbonate de sodium	0,4759
Chlorure de sodium	1,7702
Id. de lithium	0,0145
Bromure de sodium	0,0043
Sulfate de sodium	0,3322
Id. de potassium	0,1557
Iodure, arséniate, fluor, cuivre	traces
Pertes et matières organiques	0,0080
Poids du résidu par litre	3,1864

Les carbonates ci-dessus correspondent aux quantités suivantes de bicarbonates :

Bicarbonate	de calcium (C^2O^5Ca)	0,4019
Id.	de magnésium	0,0494
Id.	de fer	0,0022
Id.	de sodium ($C^2O^5Na^2$)	0,6734

Les résultats de ces deux dernières analyses, les plus sérieusement faites, sont, comme on le voit, assez concordants. Cependant quelques indications sont légèrement contradictoires : ainsi la quantité de brome trouvée par M. de Gouvenain est $0^{gr},007$, tandis que M. Willm n'en trouve que 0,0033, c'est-à-dire à peine la moitié.

De même, M. Willm ne reconnaît que des traces de fluor, tandis que M. de Gouvenain, vingt ans avant, en avait trouvé $0^{gr},00268$, et, en effet, à la suite de l'analyse de M. Willm, M. de Gouvenain, ayant recommencé son analyse dans les mêmes conditions qu'autrefois, n'en a plus trouvé aussi que des traces. Il semble donc qu'indépendamment des légères divergences que peuvent produire en analyse chimique deux méthodes d'analyse différentes, la composition elle-même de la source ne soit pas absolument constante ; ce qui peut se concevoir très aisément, puisqu'en somme elle ne s'est minéralisée que par les matières rencontrées sur son chemin, lesquelles sont loin d'être homogènes.

En dehors de l'analyse de l'eau, M. de Gouvenain a fait aussi quelques recherches sur les *matières confervoïdes* qui sont produites dans l'eau thermale.

Ce sont des matières qui nagent à l'état d'extrême ténuité dans les divers bassins, se réduisant par dessiccation en masses aplaties de couleur vert foncé formées de longs filaments comme feutrés ensemble et dont la pulvérisation est assez facile dans cet état.

Il y a reconnu des traces sensibles d'iode et d'acide phosphorique ; la strontiane y a été décelée par ses raies

rouges et sa raie bleue caractéristiques; le brome n'a pas été rencontré.

Enfin, sur les parois du réservoir principal, il existait, lors du curage en 1860, une matière brune et plastique qui, en se desséchant, se réduisait en une poussière brune, impalpable, tachant fortement les doigts. Dans cette poussière essentiellement manganésifère, M. de Gouvenain a reconnu la présence de l'arsenic en quantités très faibles.

Depuis, M. Willm a fait l'analyse d'un dépôt semblable produit dans les conduites d'eau refroidie dans lequel il a reconnu la présence de cuivre en quantité dosable; ce qui peut provenir de la source, puisqu'elle en contient, comme nous avons vu, des traces; mais ce qui doit peut-être aussi être attribué simplement à l'attaque de certaines pièces en bronze des pompes ou des tuyaux. Voici cette analyse :

Carbonate de calcium	96,57
Id. de magnésium	1,14
Oxyde ferrique	0,74
Id. manganoso-manganique (Mn^3O^4)	0,96
Acide phosphorique	traces
Silice	0,41
Oxyde cuivre	0,07
Total	99,89

E. Effets de sulfuration sur des monnaies antiques.

Le curage du réservoir, en 1860, en faisant découvrir d'anciennes monnaies romaines corrodées comme à Bourbonne-les-Bains et à Plombières (*), a donné lieu à des constatations remarquables sur certaines actions chimiques produites à la longue par l'eau de Bourbon, constatations

(*) Voir Daubrée : *Géologie expérimentale*, p. 72 à 119, et les *Eaux souterraines*, passim.

résumées dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences par M. de Gouvenain, le 24 mai 1875.

Nous en extrayons le passage suivant :

« ... Certaines de ces pièces sont à peu près complètement sulfurées ; on n'en voit plus que la trace à l'intérieur de l'échantillon et elles ont alors presque complètement passé à l'état de cuivre pyriteux ; d'autres, plus intéressantes, sont en pleine voie de tranformation et présentent la succession de couches suivante : la pièce amincie et corrodée au centre, une couche de cuivre sulfuré au contact du métal, du cuivre panaché ou phillipsite et à l'extérieur du cuivre pyriteux empâtant des grains de sable. Le cuivre s'est donc combiné au soufre sous l'influence des sulfates de l'eau minérale et des matières organiques, puis le sulfure de cuivre a absorbé, par un véritable mécanisme de cémentation, des quantités successives de sulfure de fer formé sous la même influence que lui et qui l'ont fait passer de l'état intermédiaire de phillipsite à l'état extrême de cuivre pyriteux.

« En brisant un de ces échantillons, nous avons trouvé à la séparation du cuivre sulfuré et de la phillipsite une petite quantité d'un minéral blanc, transparent, divisible en lamelles suivant un plan de clivage très facile et inattaquable aux acides ; c'était de la strontiane sulfatée (dont nous avons déjà signalé la présence dans le remplissage des épontes du filon aqueux).

« Enfin, l'on a trouvé en outre dans le réservoir un échantillon de pyrite de fer offrant à l'extérieur le moule en creux et certains vestiges encore incomplètement transformés d'un morceau de fer métallique carré de 4 à 5 millimètres de côté et de 100 à 120 millimètres de long, d'où il provient. Dans ce cas, la sulfuration paraît s'être accomplie par un appel successif des molécules de fer de l'intérieur à l'extérieur, contrairement à ce qui a eu lieu pour le cuivre. »

F. Composition des gaz dégagés par la source.

En 1860, à l'occasion d'un projet de reconstruction de l'établissement de Bourbon qui était alors à l'étude, le ministre avait prescrit l'établissement sur le réservoir de la source d'une salle d'inhalation provisoire, et des recherches tant sur la composition des gaz dégagés par la source que sur celle de l'atmosphère artificielle obtenue dans la salle. Les expériences, faites dans ce but, ont été décrites par M. de Gouvenain, dans les *Annales des mines* (*). La première opération consistait à remplir des éprouvettes du gaz dégagé en les munissant d'un long tube terminé par un entonnoir et descendant tout le système plein d'eau minérale jusqu'à la surface de l'eau (située à $1^m,50$ en contre-bas de l'orifice des puits). Puis, on faisait passer ces gaz dans des cloches qu'on soudait à la lampe, et, ayant reconnu qu'ils étaient formés d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote sans trace d'hydrogène sulfuré, on dosait l'acide carbonique par la potasse, puis l'oxygène par détonation dans l'eudiomètre et l'azote par différence.

Le gaz du réservoir principal crépite presque uniformément sur toute la surface de l'eau minérale, et ce n'est que par places qu'il sort en grosses bulles. Dans la buvette, au contraire, le crépitement n'existe pas et l'on n'observe que des bulles se succédant à d'assez longs intervalles et qui paraissent sortir des fentes supérieures de terrain par lesquelles elles communiquent avec les griffons.

Les analyses des gaz, pris en ces deux points le 7 juillet 1862, ont donné les résultats suivants :

(*) Voir *Annales des mines*, 6e sér., t. VIII, p. 115 et suiv.

DÉSIGNATION	ACIDE carbonique	OXYGÈNE	AZOTE par différence	TOTAL
Gaz dégagé dans la buvette.	42,0	0,6	57,4	100,0
Gaz dégagé dans le réservoir principal.	18,6	9,4	72,0	100,0
Gaz recueilli presque au même moment et au même point que le précédent.	33,7	2,1	64,2	100,0

« Ces gaz contiennent, comme on voit, beaucoup d'acide carbonique, un peu d'oxygène et une forte proportion d'azote. Mais, chose remarquable, des volumes distincts de ces gaz, bien que recueillis presque au même moment et sur un même point, ont une composition centésimale très différente. On peut en conclure que les trois gaz se dégagent isolément et chacun d'eux peut-être en des points particuliers, de la fente ou faille longitudinale d'où émerge l'eau minérale. »

Les expériences faites en même temps sur la salle d'inhalation donnaient une composition de :

Vapeur d'eau.	3,3
Acide carbonique	3,6
Oxygène	19,1
Azote.	74,0
Total.	100,0

d'où il résultait que dans le même temps le malade aspirait dans la salle d'inhalation 9,3 p. 100 d'oxygène en moins que dans l'air extérieur.

IV. — TRAVAUX DE CAPTAGE ET D'EXHAUSSEMENT.

Le premier captage de la source de Bourbon date, comme nous l'avons vu, des Romains; c'est sur ses substructions que vers la fin du XVIe siècle on en établit un nouveau qui a subsisté sans modification jusqu'en 1882.

Ce captage consistait (voir Pl. IX, *fig.* 2, 3, 4, 5) en un réservoir parallélipipédique C de $5^m,90$ de long, $1^m,90$ de large et $2^m,70$ de hauteur moyenne sur la base supérieure duquel s'élevaient trois puits S S′ S″ de $1^m,72$ de diamètre et de 3 mètres de haut, mais qui n'étaient que trois orifices distincts de la même chambre.

Le rocher qui forme le fond s'inclinant très sensiblement de l'ouest à l'est, la profondeur totale à partir de l'orifice, qui n'était que de $5^m,60$ à l'est, atteignait $5^m,80$ à 6 mètres à l'ouest; ces dimensions donnaient un volume de 51 mètres cubes.

La construction était revêtue de belles pierres de grès tirées du terrain permien environnant, mais seulement jusqu'à la profondeur de $5^m,17$, où l'on y voyait paraître un béton blanc bleuâtre assez facilement désagrégeable qui se poursuivait jusqu'au rocher.

Il y avait à côté de ces puits un bassin à ciel ouvert qui servait à la fois de piscine et de bassin réfrigérant (l'eau à 52° étant trop chaude pour les bains).

Ce captage était resté depuis plus de deux siècles sans qu'on y fit aucun changement, lorsqu'en 1858 M. Pigeon et M. Levallois effectuèrent les mesures de jaugeage dont nous avons parlé, mesures reprises bientôt après par M. de Gouvenain, qui montrèrent que le débit évalué par Longchamps à 2.400 mètres cubes par vingt-quatre heures n'était en réalité que de 300.

Pensant que cette diminution pouvait provenir de l'accumulation au-dessus des griffons des détritus charriés par la source et accumulés sur $1^m,50$ d'épaisseur, on essaya, en janvier 1860, un curage qui eut pour effet de prouver qu'en puisant avec des pompes au griffon même, on pouvait avoir 1.000 mètres cubes d'eau par vingt-quatre heures, mais à la suite duquel le débit à l'orifice habituel resta absolument ce qu'il était auparavant, c'est-à-dire de 300 mètres cubes.

Depuis quelques années déjà, à la suite des réclamations incessantes des habitants de la localité, l'État propriétaire des sources avait songé à faire construire un nouvel établissement; un premier projet avait même été présenté en 1859 par M. l'architecte Esmonnot; le ministère, l'ayant trouvé insuffisant, lui en demanda un second par une lettre en date du 7 décembre 1860. En même temps le service des Mines était invité à régler la question du captage et de l'exhaussement.

Dès cette époque les études complètes furent faites, et, après plusieurs remaniements successifs, exposées dans un rapport définitif en date du 9 mars 1865. Ce projet comprenait en substance un bâtiment à deux étages sur l'emplacement même des sources avec vingt cabines et une salle d'inhalation au premier étage, vingt-quatre cabines au second ; en outre, dans un petit étage en soubassement, deux piscines et huit cabines alimentées par l'écoulement naturel de la source pour servir pendant l'avant et l'arrière-saison.

La prise d'eau devait se faire au moyen d'un tuyau d'aspiration descendu directement dans le réservoir à $3^{m},75$ de profondeur, ce qui donnait un débit de 658 mètres cubes.

La pompe en bronze à double effet avec réservoir d'air devait être actionnée par une machine à vapeur de sept chevaux, à haute pression, à détente et sans condensation.

L'eau refoulée dans un long tuyau allait ensuite s'accumuler dans des bassins réfrigérants situés en haut du parc d'où elle redescendait avec une impulsion suffisante pour alimenter l'étage supérieur de l'établissement.

Mais les projets une fois terminés, on les laissa sans exécution pendant près de vingt ans, et c'est en 1881 seulement que furent votés les crédits nécessaires pour la construction du nouvel établissement, enfin livré au

public le 15 mai 1885. Ce sont les travaux faits à cette occasion par M. l'ingénieur en chef de Gouvenain qu'il nous reste à décrire.

Les questions que le service des mines avait à examiner et qui nous occuperont seules étaient les suivantes :

A. Quantité d'eau nécessaire; B. Choix d'un mode de prise d'eau; installation des machines, pompes et tuyaux de refoulement.

A. *Quantité d'eau nécessaire.*

Sur ce point, le service des mines avait à se régler sur le projet d'établissement de l'architecte, M. Le Cœur, qui comprenait en substance :

Au rez-de-chaussée. . .	30 baignoires-piscines avec douches, 2 grandes piscines, 4 cabinets de douches spéciales;
Au premier étage . . .	32 baignoires ordinaires avec douches, 2 cabinets de douches ascendantes, 2 Salles d'inhalation.

La quantité d'eau nécessaire sur chacun de ces points fut calculée d'après les proportions données par l'architecte et les résultats de l'expérience des saisons précédentes.

La consommation d'eau par baignoire comprend, à Bourbon : bain, grande douche, petite douche sous-marine.

Le volume d'eau nécessaire pour le bain fut évalué (comme à Néris) à $0^{m^3},550$. Pour la grande douche on admit $0^{m^3},535$ lorsque l'appareil fonctionne à plein jet, réduit dans la pratique à la moitié : $0^{m^3},267$.

La petite douche sous-marine exige $0^{m^3},194$; ce qui, en tenant compte de ce qu'elle n'est appliquée à Bourbon qu'à 8 p. 100 des malades, donnait $0^{m^3},003$; d'où, en résumé :

	m. cub.
Bain	0,550
Grande douche	0,267
Petite douche sous-marine	0,003
Total	0,820

Ce chiffre fut porté à $0^{m^3},850$ pour tenir compte de toutes les éventualités.

Les piscines de Bourbon mesurent chacune 54 mètres carrés de surface et environ 75 mètres cubes de capacité; la profondeur y croît d'une extrémité à l'autre de $0^m,60$ à $1^m,20$.

Au lieu de partir du volume pour évaluer la dépense nécessaire au renouvellement et au réchauffement, il sembla plus naturel d'admettre qu'on réglerait précisément ces derniers de manière à assurer à chaque baigneur environ le même volume d'eau que dans un bain piscine, soit $0^{m^3},850$.

Enfin pour un cabinet de bain du premier étage, à baignoire ordinaire, la consommation fut évaluée à :

	m. cub.
Bain	0,330
Douche	0,200
Soit	0,550

Restait à se faire une idée du nombre probable des baigneurs; pour cela, on se fonda sur les résultats des saisons précédentes reproduits dans un tableau (p. 438), qui montrait que le nombre maximum des baigneurs à l'établissement de l'État jusqu'en 1882, avait été, en 1883, de 584, dont 135 au plus à la fois.

Pour ce nombre de malades, il avait été donné dans cette saison 8.756 bains et 10.072 douches.

En portant, par suite des facilités nouvelles données par la construction d'un établissement plus confortable et par l'ouverture de la ligne de chemin de fer de Moulins

à Bourbon, le nombre possible des baigneurs à la fois à 250, on arrivait, en supposant quatre séries de bains par jour, à prévoir une dépense journalière de 280 mètres cubes d'eau.

Mais, indépendamment de l'établissement de l'État, la source devait encore alimenter, par suite d'une très ancienne tolérance, deux hospices appartenant à la ville : l'un ancien, destiné aux classes moyennes et pauvres, contient quatre piscines avec douches; l'autre construit vers 1860, pour les militaires, renferme deux grandes piscines communes (l'une pour les officiers, l'autre pour les soldats), sept piscines particulières et treize appareils de douches.

La dépense d'eau pour ces hospices étant évaluée à 100 mètres cubes d'eau, on devait prévoir, en résumé, dans l'installation des pompes et de la machine, une dépense journalière de 300 mètres cubes d'eau.

B. *Choix d'un mode de prise d'eau. Installation des pompes, machines, etc.*

Il y avait dans cette installation plusieurs difficultés à résoudre : établir le niveau d'aspiration des pompes assez bas pour avoir un débit suffisant, assez haut pour ne pas être gêné par les sables qu'apporte constamment la source; disposer les pompes de manière à fournir aux hospices en même temps qu'à l'établissement l'eau qui leur est nécessaire; éviter absolument toute excavation dans le massif de gneiss entourant la source, le moindre travail de ce genre pouvant entraîner, comme l'expérience l'a montré, la perte de celle-ci; enfin, préserver autant que possible la pompe de l'altération, qui est très rapide, par l'eau thermale.

L'eau une fois puisée, comme elle ne peut être utilisée à sa température de 52 degrés, il fallait, en outre, établir

des bassins de réfrigération pour l'y faire séjourner le temps nécessaire et placer ces bassins assez haut pour que la charge permît ensuite de faire remonter l'eau jusqu'à l'étage supérieur de l'établissement situé lui-même fort au-dessus des sources.

L'installation complète, dans sa partie confiée au service des mines, comprenait donc en résumé :

Réfection du captage, mise en place de la pompe, de la machine motrice avec ses chaudières et de la conduite de refoulement, construction des bassins réfrigérants.

1° *Réfection du captage.* — Lors de la mise à sec du réservoir, nécessitée par le curage de 1860, on avait constaté à travers le captage quelques fuites d'eau chaude.

Au mois d'août 1884, les travaux de fondation du bâtiment des machines qu'on installait au-dessus de ce réservoir, ayant amené la destruction d'une partie des bétons et revêtements en terre glaise établis autour de celui-ci, occasionnèrent une fuite beaucoup plus grave qui fit baisser l'eau dans le réservoir de $0^m,50$ au-dessous de son niveau normal.

Pour remédier à cet état de choses, on commença par épuiser le réservoir à fond et on en recouvrit soigneusement les parois d'une couche de ciment de 5 centimètres d'épaisseur.

En outre (Pl. IX, *fig.* 4), les fondations du bâtiment des machines, venant s'appliquer à l'extérieur contre l'ancien mur du réservoir (épais de $0^m,90$), y ajoutèrent un nouveau mur de béton de $1^m,25$ d'épaisseur et 3 mètres de haut, supportant à son tour les murs en maçonnerie de $0^m,82$ de large; ce qui portait l'épaisseur de béton et maçonnerie formant le captage dans la partie inférieure voisine de l'émergence à $2^m,15$.

2° *Machines, générateurs, pompes, etc.* — La disposition générale des générateurs, de la pompe et des machines, après avoir été longuement discutée, fut enfin

tranchée, par suite de considérations locales, de la manière suivante :

Les générateurs G placés (voir le plan ci-joint, Pl. IX, *fig.* 1) dans l'ancien square des Capucins, alimentent de l'autre côté de la place la machine motrice M située sur le puits extrême.

Cette machine, avec la pompe qui est au-dessous et qu'elle actionne directement, est comprise dans un petit bâtiment carré de $4^{m},50$ de côté, construit au-dessus des deux derniers puits, laissant le troisième à jour.

De la pompe, un tuyau de refoulement *a a' a''* mène l'eau à 27 mètres plus haut, aux bassins réfrigérants placés dans la partie supérieure du parc, au-dessus de l'établissement, et ces bassins renvoient l'eau à leur tour aux piscines par la conduite *b b'*.

Nous allons examiner successivement en détail ces diverses parties :

Les chaudières sont cylindriques à un seul bouilleur, timbrées à 6 kilogrammes par centimètre carré; leurs dimensions sont calculées de telle sorte qu'une seule suffise à la marche de la machine, l'autre restant en réserve. Elles présentent, à cet effet, chacune une surface de chauffe de 11 mètres carrés; ce qui, en admettant $1^{mq},25$ à $1^{mq},30$ par cheval-vapeur, suffit pour une machine de huit chevaux effectifs, en tenant compte de la condensation inévitable dans le transport souterrain de la vapeur des générateurs aux machines.

La surface de la grille est de $0^{m},70$ sur $0^{m},65$ ou de $0^{mq},455$, ce qui représente environ 1/25 de la surface de chauffe de la chaudière.

La conduite de vapeur a un développement de 85 mètres; elle est en cuivre rouge et elle présente un diamètre de 60 millimètres correspondant à une vitesse de 15 mètres par seconde pour une dépense en vapeur égale au volume total engendré par le piston de la machine.

Protégée contre la déperdition de chaleur par une enveloppe en paille tressée recouverte de ciment et contre les chocs par une gaine en fonte, cette conduite se trouve simplement enterrée à une petite profondeur dans le sol. Les joints de ces divers éléments restent toutefois à découvert, chacun d'eux étant au-dessous d'un regard couvert d'une pierre de taille, de manière à pouvoir les visiter en tout temps. Cette conduite présente une légère inclinaison jusqu'à un purgeur automatique installé dans un puits perdu au voisinage de la source, pour l'asséchage complet de la vapeur avant son arrivée au cylindre de la machine.

La machine à vapeur adoptée (Pl. IX, *fig.* 6 et 7) est une machine verticale à traction directe d'une force nominale de quinze chevaux, qui a été construite, ainsi que les pompes, par la société de Châtillon-Commentry, sous la direction de M. de Gouvenain. Elle est à haute pression, sans condensation, à détente variable à la main, système Meyer, à régulateur centrifuge et à deux volants.

Son cylindre a un diamètre réel de $0^{m},32$, donc une section utile de $0^{m^2},0707$, en tenant compte de la place occupée par la tige du piston.

La course du piston est de 0,50 et le volume engendré par coup de piston, par suite, de $0^{m^3},03535$.

Les chaudières étant timbrées comme nous l'avons dit à 6 kilogrammes de pression effective, si l'on suppose que la vapeur arrive avec ce même chiffre de pression absolue dans le cylindre (avec perte de 1 kilogramme de pression par conséquent dans le trajet du générateur à la machine), que l'introduction ait lieu pendant un tiers de la course et que la contre-pression soit de $1^{kg},25$, le travail moteur théorique développé pendant une course simple du piston, soit par seconde, la machine faisant seulement 30 tours à la minute pour éviter tout accident, sera :

$$10.000 \times \frac{0,03535}{3} \times 6\left(1 + 2,3026 \log 3 - \frac{1,25}{6} \times 3\right)$$
$$= 1.042 \text{ kilogrammètres ou } 13^{ch},9.$$

Ce qui correspond, pour une machine de cette espèce, à environ $7^{ch},5$ de force disponible sur l'arbre des volants. Or, le travail des pompes devant être au maximum de $4^{ch},4$ en eau montée, on voit que l'on a compté ainsi sur un rendement d'environ 59 p. 100 de travail utile pour ces appareils, ce qui est très modéré.

La pompe (Pl. IX, *fig.* 6 et 7) est à double effet du système différentiel et comprend un corps cylindrique en fonte avec chemise intérieure en bronze, surmonté d'un réservoir d'air; ce corps porte à sa base un système de clapets étagés qui s'ouvrent du dehors en dedans; à l'intérieur se meut un piston avec clapets semblables, lié à un plongeur dont la section est la moitié de celle de ce piston. La tige de la pompe descendant, les clapets intérieurs se ferment, ceux du piston se soulèvent et le plongeur refoule un volume d'eau égal au sien. Dans le mouvement ascensionnel, les clapets intérieurs s'ouvrant, le corps de pompe se remplit et le piston à clapets soulève en même temps un volume double de celui du plongeur; mais la moitié de ce volume reste dans le réservoir d'air pour combler le vide laissé par la remonte du plongeur et la colonne d'ascension ne profite en définitive que de la différence, c'est-à-dire du volume même du plongeur, qui mesure ainsi la quantité d'eau élevée par chaque oscillation de la machine

La course de la pompe est de	$0^{m},50$
Son diamètre de	$0^{m},187$
Correspondant à une section de.	$0^{m^2},027485$
Et le nombre de tours par minute de.	30

le volume engendré par seconde est donc

$$\frac{0^{m^2},027485 \times 0,50 \times 2 \times 30}{60} = 0^{m^3},0137$$

pour un rendement supposé de $0^{m^3},011$ au maximum, représentant 80 p. 100 du volume réel, et qui reste, par conséquent, dans les limites admises.

La vitesse de la pompe est de $\frac{0,50 \times 2 \times 30}{60} = 0^m,50$ par seconde, la même bien entendu que celle que nous avons trouvée pour la machine à vapeur.

Enfin, la conduite d'ascension ayant 190 millimètres de diamètre ou $0^{m^2},028353$ de section, l'eau y prend une vitesse de

$$\frac{0^{m^3},011}{0,0283} = 0^m,39 \text{ par seconde seulement.}$$

Cette pompe est directement immergée dans le réservoir de la source et peut aussi bien marcher noyée dans la masse liquide que hors de celle-ci.

Mobile suivant la verticale à l'aide d'un mécanisme particulier, elle peut se fixer à la hauteur qu'on veut dans le réservoir et même en sortir complètement pour être réparée dans les intervalles de marche ou pour être mise en magasin après la saison.

Sa puissance d'élévation est de 13 litres par seconde.

Son tuyau d'aspiration plonge, en général, dans le réservoir à 5 mètres de la surface ; ce qui correspond à un débit de 864 mètres cubes et laisse la crépine à l'abri des sables fins charriés par la source ainsi que des gaz dégagés. On aurait pu la descendre de $0^m,70$ plus bas jusqu'au fond même du réservoir, mais alors il aurait fallu la munir, comme cela a été fait à Néris, d'un fourreau protecteur, qui aurait eu pour conséquence de faire perdre l'augmentation espérée.

Étant donné le débit, le temps nécessaire pour élever les 200 mètres cubes nécessaires à l'établissement est de $5^h,35$. Quant aux hospices civils, on avait d'abord songé à les laisser s'alimenter par les conduites existantes dont l'orifice était assez haut dans le réservoir. Il eût

fallu alors, l'établissement de l'État étant fourni d'eau, laisser le niveau remonter pendant une heure, ce qui n'avait rien d'impossible. Cependant pour leur permettre de puiser l'eau en tout temps, on a préféré adapter, sur la grande conduite d'ascension d'eau chaude, deux conduites dérivées munies de vannes, conduisant, l'une au vieil établissement de l'État, qui de la sorte peut encore être utilisé, l'autre au puisard des hospices civils. Quand la machine est arrêtée, on peut, en outre, par un jeu de soupapes, utiliser la grande conduite d'ascension d'eau chaude comme conduite de retour et faire descendre l'eau du bassin supérieur près des bassins réfrigérants jusqu'à ce puisard des hospices.

Au corps de pompe est lié un tuyau de refoulement qui conduit l'eau minérale dans les bassins réfrigérants situés à 27 mètres au-dessus de la source derrière l'établissement. Cette conduite a été établie, non en cuivre rouge, comme on eût été tenté de le faire pour éviter l'action corrosive de l'eau, mais en fonte. On a, en effet, remarqué que l'eau minérale, qui ronge les métaux au contact de l'air, est sensiblement sans action sur eux hors de ce contact.

Bassins réfrigérants. — Faute de moyens plus parfaits, on a été forcé de faire la réfrigération de l'eau comme elle s'était toujours faite à Bourbon et comme elle se fait aussi à Néris, dans des bassins à l'air libre. Les bassins réfrigérants ont été placés au sommet du parc appartenant à l'État (à 18 mètres au-dessus de la source) derrière l'établissement et le dominant ; ils sont au nombre de trois, ayant chacun 200 mètres carrés de superficie et 1 mètre de profondeur, avec un premier réservoir voûté d'une contenance de 50 mètres cubes.

L'eau commence par arriver dans ce réservoir, qui est contamment plein, et d'où elle redescend par une con-

duite aux robinets des piscines et des douches. La température dans ce réservoir n'est que inférieure de 1 degré à celle des sources.

De là, l'excédent d'eau se déverse dans les trois bassins de réfrigération munis de vannes de bronze de manière à les faire communiquer entre eux ou avec l'établissement. L'expérience a prouvé que, même dans la plus forte chaleur, il suffisait d'un séjour de cinquante heures dans ces bassins pour ramener l'eau à une température de 29 à 30 degrés, convenable pour le service des bains.

Il est facile de se rendre compte que, dans ces conditions, les trois bassins sont largement suffisants. En effet, chacun d'eux peut être rempli le soir même du jour où il est vide ; or, nous avons vu que la dépense journalière de l'établissement était au plus de 200 mètres cubes, c'est-à-dire du contenu d'un bassin. Par suite, le tour de chaque bassin ne revient au minimum qu'au bout de deux jours, c'est-à-dire en moyenne de cinquante à soixante heures.

Étant donné le débit, la durée du remplissage est de $5^h,35$ environ (*).

Appendice.

Nous donnons ici en appendice le prix des travaux précédemment décrits, pour la partie qui intéresse le service des mines, comprenant : la construction et la mise en place des machines, des générateurs de vapeur et des fourneaux, de la conduite de vapeur et de la conduite de refoulement de l'eau thermale dans le bassin d'eau chaude. Tout le reste, y compris les bassins réfrigérants avec leur distribution, le bâtiment des générateurs de vapeur, leurs petits bassins d'alimentation et le bâtiment

(*) Voir p. 478.

des machines, a été, conformément aux instructions sur la matière, exécuté par le service de la construction.

Devis des travaux exécutés à Bourbon de 1882 à 1885 par le service des mines.

Chaudières.	Réservoirs d'alimentation	603fr	8.222fr
	Partie métallique des fourneaux	1.763	
	Construction de ces fourneaux	2.101	
	Deux générateurs	3.755	
Conduites de vapeur et d'eau en cuivre (691k à 400)		2.876	4.541
Gaine en fonte pour la conduite de vapeur		853	
Enveloppe en paille et ciment de cette gaine		169	
Mise en place		195	
Regards		347	
Puits pour le purgeur automatique		101	
Machines à vapeur			9.500
Pompe			4.200
Partie métallique du bâtiment des machines			3.734
Robinetterie de vapeur			1.418
Conduite de refoulement d'eau au bassin supérieur (156m)		2.875	4.293
Fouilles et maçonnerie pour cette conduite		592	
Branchement pour les hospices		826	
Travaux de maçonnerie dans le réservoir			2.000
Total			37.908

SOURCE DE JONAS.

En dehors de la grande source de Bourbon que nous venons d'étudier longuement, il existe encore dans le voisinage une petite source, dite *Source de Jonas*, dont il nous reste à dire quelques mots (*).

Cette source doit, paraît-il, son nom à un suisse de M. de Souvray, qui en fit la découverte vers la fin du XVIIe siècle.

Elle est située au sud-ouest de la ville, au pied de la

(*) Voir *Revue bourbonnaise*, avril 1887, p. 115, une description de Dubuisson-Aubenay, en 1646.

colline de la paroisse, à environ 200 mètres de la source thermale et à 150 mètres du contact superficiel du gneiss avec les grès permiens, dans les grès. Mais, ceux-ci, reposant en ce point presque horizontalement sur le gneiss, n'ont qu'une faible épaisseur, en sorte que la source a réellement son émergence dans le gneiss et recèle peut-être quelque fracture profonde, analogue à celles qui jalonnent toutes les vallées de l'Auvergne en dégageant de l'acide carbonique, quelque faille antérieure au permien, qui expliquerait alors la terminaison en falaise du gneiss dans la coupe du coteau de Villefranche et qui paraît également prolonger la limite du bassin houiller de Villefranche entre Murat et Buxière.

Sa température est de 13 degrés, c'est-à-dire simplement celle des couches du sol assez éloignées de la surface (*) pour être soustraites aux variations extérieures de température.

Son débit est de 2^{ms},88 par 24 heures.

Elle est très claire et très limpide, peu gazeuse en apparence, avec une pesanteur spécifique de 9 degrés et demi à l'aéromètre de Cartier, très supérieure par suite à celle de l'eau distillée.

Nous donnons ici deux analyses, celle de M. O. Henry et celle de M. Willm :

Analyse O. Henry.

	grammes
Résidu par litre après évaporation	1,25
Composition présumée par 1.000 grammes :	
Acide carbonique libre.	1/5 du volume
Bicarbonates de chaux.	0,201
Id. de magnésie	0,076
Sulfate de soude.	0,028
Id. de chaux	0,01
Chlorures de sodium. . . . . } Id. de magnésium.	0,100

(*) Sous nos latitudes il suffit de 10 mètres.

Silicates de chaux.	0,500
Id. d'alumine.	
Id. de soude.	0,020
Oxyde de fer à l'état de crénate et de carbonate.	0,040
Id. de manganèse	traces sensibles

Analyse Willm.

Composition du résidu.

Partie insoluble.

	grammes
Calcium.	0,1203
Magnésium	0,0014
Oxyde de fer	0,0060
Id. de manganèse.	0,0010
Acide carbonique (CO^2, O)	0,1838
Silice.	0,0244
Acide phosphorique.	0,0003

Partie soluble.

Oxyde ferrique (du crénate ?)	0,0018
Acide sulfurique (SO^3, O).	0,7465
Chlore.	0,0737
Calcium.	0,1643
Magnésium	0,0931
Sodium (et potassium).	0,0469

Groupement hypothétique.

Acide carboniqne combiné.	0,2772
Id. libre.	0,1220
Id. total (CO^2).	0,3992
Carbonate de calcium	0,3007
Id. de magnésium	0,0047
Phosphate de calcium.	0,0005
Carbonate ferreux.	0,0087
Id. manganeux.	0,0014
Silice.	0,0244
Sulfate de calcium	0,5440
Id. de magnésium	0,4656
Chlorure alcalin.	0,1233
Oxyde ferrique (du crénate ?)	0,0018
Matière organique.	0,0233
Poids du résidu par litre. . .	1,4984

Cette source est classée comme bicardonatée calcique et ferrugineuse. Elle est principalement employée pour les maladies d'yeux.

On n'a eu besoin d'y faire aucun captage et l'on s'est contenté de l'entourer d'un cadre en pierre saillant surmonté d'une grille de fer.

SOURCES DE SAINT-PARDOUX ET DE LA TROLLIÈRE.

Les sources de Saint-Pardoux et de la Trollière, situées un peu à l'ouest de Bourbon, du côté de Theneuille, apparaissent toutes deux au contact du terrain primitif et des grès permiens de Bourbon.

Elles jalonnent d'une manière remarquable la grande faille de Sancerre, qui, sur un parcours de plus de 100 kilomètres, se prolonge à travers les terrains les plus divers, ayant rejoué à toutes les époques jusque dans le tertiaire. Leur origine, due à cette fracture terrestre, est aussi nettement indiquée que possible.

La source de Saint-Pardoux est très anciennement connue. Nicolay la décrit en 1569 et se livre à son sujet à de curieuses explications chimiques, démontrant comment elle doit ses propriétés à l'alun, au sel nitre et à la rubrica fabrillis (terre rouge) qu'on y trouve en la distillant.

Elle sort des grès permiens, au voisinage de la granulite sans qu'il soit possible de savoir, à défaut d'un épuisement, s'il y a un seul griffon, ou s'il s'en trouve plusieurs, comme il est plus probable; sa température est de 12 degrés; son débit de $6^{lit},6$ par minute. Elle paraît bouillonnante à cause de la quantité de bulles gazeuses qui viennent du fond crever à la surface, et possède une agréable saveur due à l'excès d'acide carbonique, ce qui la fait utiliser comme eau de table.

Voici le résultat de son analyse par M. Willm :

	grammes
Acide carbonique total	2,2538
Calcium	0,0179
Magnésium	0,0058
Oxyde ferrique	0,0058
Id. de manganèse	traces
Acide carbonique (dépôt)	0,0415
Silice	0,0338
Acide phosphorique	traces
Id. sulfurique (SO^3O)	0,0156
Chlore	0,0083
Sodium et potassium	0,0187
Total des matières dosées	0,1474

Groupement hypothétique des éléments.

Acide carbonique combiné	0,0536
Id. libre	2,1753 ou 1^l,090
Carbonate de calcium	0,0448
Id. de magnésium	0,0204
Id. ferreux et manganeux	0,0084
Id. de sodium	traces
Silicate de sodium (SiO^3Na^2)	0,0145
Silice en excès	0,0263
Sulfate de sodium	0,0230
Chlorure de sodium	0,0137
Matières organiques et pertes	0,0061
Total par litre	0,1572

Son captage consiste simplement en un réservoir rectangulaire de 1^m,90 sur 0^m,92 et 3^m,28 de profondeur qu'on a surmonté d'un toit en zinc. Une pompe sert au puisement (*).

La *source de la Trollière*, située à 1 kilomètre au sud de la précédente, sort également au contact des grès permiens de Bourbon avec le terrain primitif, qui est là du granite.

(*) Voir un rapport du 15 octobre 1864.

La température est la même, environ 12 degrés ; son débit de 9 litres par minute. Elle est plus gazeuse que celle de Saint-Pardoux, de composition analogue, bicarbonatée calcique, mais moins employée à cause d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré qui en rend le goût désagréable.

Celui-ci forme de temps en temps des grosses bulles de la grosseur d'un œuf qui viennent éclater avec bruit à la surface de l'eau.

Il nous semble que la production de cet hydrogène sulfuré a une cause purement superficielle ; le point d'émergence de la source est, en effet, dans un pré tourbeux et, comme celle de Saint-Pardoux, elle contient des sulfates de soude et de chaux ; la réaction de la tourbe sur ces sulfates doit avoir pour effet de produire cet hydrogène sulfuré par un phénomène analogue à celui qui sulfure les eaux d'Enghien, près Paris.

Quoiqu'il en soit, la composition de l'eau, d'après M. O. Henry, est la suivante :

1.000 grammes ont donné de substances fixes. .	0,0180
Bicarbonates de chaux (*)	0,0309
Id. de magnésie (*)	
Id. de soude anhydre	0,0240
Sulfate de chaux	0,0180
Id. de soude	
Chlorure de sodium.	0,040
Id. de magnésium	
Silicate de chaux.	0,060
Id. d'alumine.	
Oxyde de fer associé à la matière organique (crénate).	0,020
Acide carbonique libre.	un volume et un tiers environ

(*) Les carbonates neutres seraient :

Carbonate de chaux	0,025
Id. de magnésie	
Id. de soude anhydre	0,017

Son captage consiste en un réservoir circulaire entouré d'une grille de fer et couvert d'un toit de zinc.

Les quatre sources que nous venons d'étudier appartiennent à l'État, qui les a affermées, et ont été déclarées d'utilité publique par un même décret du 31 juillet 1878.

LÉGENDE EXPLICATIVE DES PLANCHES VIII ET IX.

Planche VIII.

Fig. 1. Carte géologique de la région de Bourbon à la fin de l'époque houillère, destinée à montrer l'ensemble des dislocations (échelle au 1/960.000).

N.-B. — On a indiqué même des failles postérieures au houiller qui ont suivi les anciennes directions de plissement.

Fig. 2. Coupe est-ouest de Cosne à la Ferté-Hauterive.

Fig. 3. Carte géologique des environs de Bourbon-l'Archambault (échelle au 1/40.000).

Fig. 4. Plan de Bourbon-l'Archambault (échelle au 1/8.000).

Planche IX.

Fig. 1. Plan général et profil en long des installations de captage et d'exhaussement (échelle de 0mm,67 par mètre).

G générateur de vapeur.
M sources; pompe et machine à vapeur.
aa'a'' conduite de refoulement aux bassins réfrigérants.
bb' conduite des bassins réfrigérants aux piscines.

Fig. 2. Plan du captage des sources
Fig. 3. Coupe suivant AB.
Fig. 4. Coupe suivant EF.
Fig. 5. Coupe suivant MN.
} (Échelle de 2mm,50 par mètre.)

SS'S'' anciens puits élevés sur la chambre souterraine C des sources.
G griffon.

Fig. 6 et 7. Coupe et élévation de la machine à vapeur et de la pompe (échelle de 9mm,50 par mètre).

ff fers à ⊢⊣ reliés par des entretoises et formant châssis; ils portent une crémaillère sur toute la longueur et ils sont percés de trous pouvant recevoir des boulons. Ce châssis supporte la pompe; il sert à la fixer à des hauteurs variables dans le réservoir et à l'en retirer.

ss supports à glissières auxquels le châssis peut se fixer à l'aide de boulons.

lll allonges mobiles du piston servant à faire varier la hauteur de la pompe dans le réservoir.

aa arbres mobiles dans des paliers fixés aux colonnes ; ils portent en leur milieu une roue dentée qui engrène avec la crémaillère du châssis et une autre roue dentée à l'extrémité.

b arbre à manivelle également fixé aux colonnes qui porte un double pas de vis sans fin engrenant avec les roues dentées fixées aux extrémités des arbres précédents. Si l'on enlève les boulons qui fixent le châssis à ses supports, l'une des allonges du piston de la pompe et le coude supérieur du tuyau de refoulement, on peut, en faisant mouvoir cet arbre, monter ou descendre à volonté le châssis et même le mettre complètement hors du réservoir.

TABLE DES MATIÈRES.

SOURCE THERMALE DE BOURBON-L'ARCHAMBAULT.

Pages

I. *Historique* 429

II. *Gisement* 439

A. Généralités sur la constitution géologique de la région 439

B. Bassin permien et triasique de Bourbon-l'Archambault 442

C. Roches primitives 448

D. Filons et fractures 450

E. Points d'émergence de la source 452

III. *Propriétés* 454

A. Débit de la source 454

B. Température de la source 458

C. Propriétés physiques et médicales 459

D. Composition chimique de l'eau et de ses dépôts 460

E. Effets de sulfuration sur des monnaies antiques 465

F. Composition des gaz dégagés par la source 467

IV. *Travaux de captage et d'exhaussement* 468

A. Quantité d'eau nécessaire 471

B. Choix d'un mode de prise d'eau. Installations des pompes, machines, etc. 473

SOURCE DE JONAS 481

SOURCES DE SAINT-PARDOUX ET DE LA TROLLIÈRE 484

NOTICE NÉCROLOGIQUE

SUR

L. E. GRUNER

INSPECTEUR GÉNÉRAL DES MINES

Par M. LODIN, ingénieur des mines.

Dans la science, comme dans toutes les branches de l'activité humaine, il y a plus d'une manière d'arriver à la réputation. Les uns y parviennent d'emblée, grâce à une inspiration heureuse, à une découverte éclatante; d'autres n'y arrivent que progressivement, par une vaste accumulation d'études et de travaux. La renommée ainsi acquise au cours d'une longue carrière est d'ordinaire la plus solide; le temps ne fait que la consolider et l'accroître, alors qu'il efface le souvenir de bien des célébrités d'un moment.

Le nom de Gruner est de ceux qui ont conquis leur place peu à peu et sûrement; bien connu en France de tous les ingénieurs et de tous les géologues, il l'est peut-être davantage à l'étranger. Personne cependant n'a poussé la modestie plus loin que Gruner; sa devise, *Sein, nicht schein*, correspondait parfaitement à l'ensemble de son caractère. Étranger à tous les artifices de vanité extérieure, il n'a jamais cherché à se faire connaître autrement que par la valeur intrinsèque de ses travaux.

Sa carrière a eu, du commencement jusqu'à la fin, un caractère de simplicité et de sévérité qui lui donne une unité toute spéciale. Depuis sa jeunesse jusqu'à son dernier jour, il devait chercher la vérité sans relâche et suivre les inspirations de sa conscience; la célébrité lui est venue d'elle-même et par surcroît.

Emmanuel-Louis Gruner était né le 11 mai 1809, à Worblaufen, près de Berne, le quatrième d'une famille de seize enfants. Il descendait par sa mère de l'illustre naturaliste Albert de Haller, et par son père de l'auteur d'un ouvrage bien connu sur les glaciers. Il semblait donc destiné, par ses traditions de famille, à s'occuper d'études scientifiques; ses goûts et son éducation contribuèrent à le diriger dans cette voie. De sa mère, qu'il perdit à l'âge de vingt et un ans, il avait reçu des principes religieux qui devaient exercer la plus grande influence sur toute sa vie; jusqu'à son dernier jour, il resta profondément chrétien et trouva dans sa croyance le courage et la force nécessaires pour supporter les épreuves qui devaient traverser ses dernières années.

Il avait reçu dans sa jeunesse une instruction des plus complètes, mais par des méthodes toutes différentes de celle que l'on suit ordinairement en France. Entré vers l'âge de neuf ans dans l'institution de Gottstadt, au pied du Jura, il en sortit au mois d'août 1825. Cette institution était dirigée par le pasteur Zehender, qui semble avoir été un éducateur éminent, si l'on en juge par le résultat obtenu et par le souvenir qu'avait conservé de lui son ancien élève. Tandis qu'en France l'uniformité des programmes plie sous un niveau uniforme toutes les intelligences, au risque d'écraser dès le début celles qui ne sont pas capables de supporter un fardeau trop lourd, à Gottstadt les élèves conservaient une indépendance relative qui leur permettait de se consacrer plus spé-

cialement aux études les mieux appropriées à la tournure de leur esprit. Des promenades fréquentes dans les montagnes du Jura leur apprenaient à connaître la nature et à l'observer, tout en donnant à leur intelligence l'occasion d'une détente si utile après un travail prolongé.

Un semblable régime exige évidemment une direction habile pour donner de bons résultats, mais il peut alors en fournir d'excellents; c'était le cas à Gottstadt, comme le montre l'exemple de Gruner. Lorsqu'il entra dans cette institution, il semblait ne posséder qu'une intelligence ordinaire et ne se distinguait que par son assiduité au travail et par l'égalité de son caractère. Peu à peu ses facultés, stimulées dans la voie qui leur convenait le mieux, celle des études scientifiques, prirent un remarquable développement; s'il ne montra pas les mêmes aptitudes au point de vue littéraire, il fit cependant de bonnes études classiques, grâce à cette énergie et à cette assiduité au travail qui devaient le caractériser jusqu'à son dernier jour.

En sortant de l'institution de Gottstadt, Gruner alla suivre, pendant deux ans, les cours de l'université de Genève; son goût pour les études scientifiques continuait à se développer et à chercher les occasions de s'appliquer pratiquement. Pendant cette période, il présenta à la Société des arts de Genève un projet de machine qui lui valut une médaille de cette Société.

Après avoir quitté l'université de Genève, en mai 1827, il semble avoir cherché sa voie pendant quelque temps; il resta en effet pendant six à sept mois auprès de ses parents, incertain de la carrière qu'il allait choisir.

Il se décida enfin à venir à Paris au mois de février 1828 pour se préparer aux examens de l'École polytechnique. Cinq places étaient alors réservées aux Suisses dans cette École, en souvenir des anciens traités d'alliance entre la France et les cantons confédérés.

Entré au collège Bourbon, Gruner y obtint, au mois d'août 1828, le premier prix de mathématiques et fut reçu la même année le troisième à l'École polytechnique. Il en sortit le neuvième et put, après avoir obtenu la petite naturalisation en France, entrer à l'École des mines.

Les examens qu'il y subit à la fin de la deuxième année d'études furent assez brillants pour qu'il fût dispensé de suivre les cours pendant une troisième année. Il sortit donc de l'École au mois de juin 1831, et partit pour un long voyage d'instruction pendant lequel il visita l'Allemagne, le Tyrol, la Styrie et la Carinthie. Au retour de ce voyage, il séjourna longtemps au Harz et à Freiberg pour se rendre bien compte de la pratique de l'art des mines.

C'est cette préoccupation d'approfondir le plus possible la pratique industrielle qui l'empêcha de rester au laboratoire de l'École des mines, où Berthier voulait le retenir, et le décida à demander un poste à Saint-Étienne; il y fut nommé en 1834. Le bassin de la Loire était à cette époque le centre le plus actif de l'industrie houillère en France; il offrait à l'ingénieur les plus intéressants sujets d'étude à tous les points de vue, et son exploration géologique devait donner à Gruner l'occasion d'entreprendre le plus important peut-être des travaux qui ont signalé sa carrière.

Après être resté attaché pendant un an au service ordinaire à Saint-Étienne, Gruner fut nommé, en 1835, professeur de chimie et de métallurgie à l'École des mineurs; il se trouvait ainsi engagé dans une voie où il devait trouver l'occasion de s'illustrer tout spécialement et d'acquérir une célébrité réellement universelle.

Il conserva son cours jusqu'en 1847, époque à laquelle il fut nommé ingénieur en chef à Poitiers; dans cette nouvelle résidence, il fut amené à entreprendre sur les

bassins houillers de la Creuse un travail analogue à celui qu'il avait fait sur le bassin de Saint-Étienne.

Après un court séjour dans la résidence de Poitiers, Gruner fut nommé, en 1852, à la direction de l'École des mineurs à Saint-Étienne ; il occupa ce poste jusqu'en 1858. A cette époque, il fut appelé à occuper la chaire de métallurgie à l'École des mines de Paris, qu'il quitta seulement en 1872, après avoir rempli les fonctions d'inspecteur de l'École de 1862 à 1870.

Il avait été nommé inspecteur général de deuxième classe en 1866, de première classe en 1870 ; il fut nommé, en 1873, à la vice-présidence du Conseil général des mines et à la présidence de la Commission centrale des appareils à vapeur. Il conserva cette double situation jusqu'en 1879, époque où les règles administratives imposèrent sa mise à la retraite.

La santé de Gruner, assez mauvaise depuis quelques années, semblait s'être raffermie précisément au moment où la cessation de ses fonctions officielles enlevait un élément à son activité. C'est à cette époque, de 1879 à 1882, qu'il put enfin s'occuper de la publication de cette grande description du bassin houiller de la Loire, commencée dès le début de sa carrière et livrée au public un an seulement avant sa mort. S'il lui fut permis de donner la dernière main à cet important travail, il devait être moins heureux en ce qui concernait son traité de métallurgie, dont les deux premiers volumes avaient paru en 1875 et 1878. Déjà une pleuro-pneumonie avait failli l'emporter en 1877 ; il fut atteint de la même maladie en 1882 et enfin en 1883. Cette fois, sa santé ébranlée n'était plus en état de résister ; il fut enlevé au bout de quelques jours, le 26 mars 1883, dans sa soixante-quatorzième année, emportant avec lui les regrets, non seulement de ses parents et de ses amis, mais aussi de ses anciens élèves et de tous ceux, en si grand nombre, auquel il

avait libéralement donné des conseils ou rendu des services.

Il laissait un ensemble véritablement immense de notes, de mémoires et d'ouvrages, dont les plus importants ont trait à la géologie et à la métallurgie.

La plupart des travaux de la première partie de sa carrière se rapportent à la géologie; il semble au contraire s'être plus spécialement occupé d'études métallurgiques à partir de sa nomination à la chaire de l'École des mines de Paris, en 1858. C'est de cette deuxième partie de sa carrière et de ses publications que nous nous occuperons plus spécialement; son œuvre géologique a déjà été en effet l'objet d'une notice aussi remarquable que complète due à M. l'ingénieur en chef Parran et insérée dans le *Bulletin de la Société géologique de France* (3e série, t. XII, p. 380).

Nous avons dit que Gruner avait été nommé, en 1834, à la résidence de Saint-Étienne et chargé, l'année suivante, d'un cours à l'École des mineurs. La même année, il reçut la mission de dresser la carte géologique du département de la Loire.

Ses premières études portèrent sur les terrains de transition et les porphyres du département; il en fit l'objet d'un mémoire publié en 1841 dans les *Annales des mines* (3e série, t. XIX, p. 53 à 153). Il publia en 1847, dans l'*Annuaire* local, une étude plus développée sur la constitution géologique du département, avec une carte et des coupes du bassin houiller; mais ce ne fut qu'en 1859 que parut sa *Description géologique de la Loire*. Cet ouvrage considérable devait être suivi à bref délai d'un deuxième volume comprenant la description spéciale de la formation houillère; le travail était prêt en 1860, mais à cette époque l'administration n'avait pas de fonds pour en effectuer la publication, qui n'eut lieu que vingt-deux ans plus tard, après avoir subi une refonte complète.

Les études de Gruner sur la géologie de la Loire présentent un double intérêt, stratigraphique et lithologique. Au premier point de vue, elles ont fait connaître le groupe anthracifère du nord du département et ont montré son indépendance complète par rapport au terrain houiller des environs de Saint-Étienne. Superposés au calcaire carbonifère, les grès à anthracite sont nettement séparés du terrain houiller par un mouvement important du sol que Gruner a décrit sous le nom de système du Forez; ils représentent le niveau connu généralement aujourd'hui sous le nom de *culm*. Au point de vue lithologique, Gruner ajouta aux roches classées jusque-là un type nouveau, intermédiaire entre les granites et les porphyres, le porphyre granitoïde, dont l'apparition dans la Loire s'intercalerait entre le dépôt du calcaire carbonifère et celui du grès à anthracite. Ce serait au contraire entre cette dernière formation et le dépôt du terrain houiller que seraient apparus les porphyres quartzifères fort abondants dans le Forez.

La *Description géologique de la Loire* contient de nombreux détails sur l'allure des filons métallifères qui ont été exploités dans le département, soit au moyen âge, soit au XVIIIe siècle. Ces renseignements fort intéressants avaient déjà été publiés en 1857 dans les *Annales de la Société d'agriculture, sciences et arts de Lyon;* ils ont une grande importance au point de vue historique et pourraient en acquérir une au point de vue pratique si l'on venait à reprendre l'exploitation de ces gîtes. Cette reprise paraît malheureusement peu vraisemblable, vu la faible teneur en argent des galènes qui constituent le principal élément utile de ces divers groupes de filons.

Un autre mémoire publié en 1856 par Gruner, également dans les *Annales de la Société d'agriculture, sciences et arts de Lyon*, présente un intérêt plus général ; il se rapporte à la classification des filons du Plateau central.

Dans ce travail important, Gruner a cherché à rattacher les divers types de filons à des roches éruptives spéciales aux émanations desquelles on pourrait attribuer leur origine.

Aux granites à mica noir se rapporteraient les amas quartzeux si fréquents dans les micaschistes, schistes à séricite, etc.; aux granites à deux micas et aux pegmatites, les filons de quartz avec wolfram, cassitérite, mispickel, émeraude, tourmaline, etc. L'éruption du porphyre granitoïde aurait développé des veines quartzeuses avec imprégnations siliceuses; celle du porphyre quartzifère, des filons et amas également siliceux, mais d'un aspect calcédonieux qui les différencie des précédents.

Ce serait aux eurites quartzifères, apparues au début de la période permienne, qu'on devrait rattacher des filons quartzeux, orientés nord-sud, contenant parfois de la galène riche en argent qui semble être de formation plus récente que la masse principale du remplissage.

Les porphyres noirs permiens ou triasiques auraient provoqué la formation de dépôts ferrugineux dans le Gard et dans l'Ardèche. Enfin les gites métallifères les plus récents du Plateau central seraient des filons quartzo-barytiques avec galène, dirigés du N.-O. au S.-E., qui auraient commencé à se former dès l'époque du trias et auraient subi, à des époques plus récentes, de nombreuses réouvertures.

Quelques années avant de publier cette étude, Gruner avait décrit dans les *Annales des mines* (4e sér., t. XVIII, p. 61) les gisements de manganèse de la vallée d'Aure dans les Pyrénées, en les rapprochant de certains gîtes du Plateau central. Il avait montré que les uns et les autres ne pouvaient avoir pour origine des phénomènes d'injection ignée et qu'on devait au contraire attribuer leur formation à des émanations aqueuses venues des profondeurs du globe; c'est cette idée qu'il devait compléter dans son

mémoire sur la classification des filons du Plateau central.

Il avait déjà étudié un autre type de gîtes métallifères, celui des amas interstratifiés de minerai de fer qui existent dans l'Ardèche, aux environs de la Voulte et de Privas. Dans un mémoire publié en 1845, dans les *Annales des mines* (4e série, t. VII, p. 347), il avait montré que ces minerais appartenaient à l'étage oxfordien et non au lias, comme l'avait admis Dufrénoy; il avait signalé en même temps une intéressante épigénie du minerai, transformé en pyrite au voisinage de certaines failles.

Gruner a publié de nombreuses notes dans le *Bulletin de la Société géologique de France;* nous devons citer celle qui est relative aux nodules phosphatés de la Perte du Rhône (*Bull. de la Soc. géologique.*, 2e série, t. XXVIII) et les comptes rendus de l'excursion de la Société à Roanne (*ibid.*, 3e série, t. I). On peut également rattacher à la géologie une note publiée par lui en 1855 dans les *Annales de la Société d'agriculture, sciences et arts de Lyon*, au sujet de l'influence de la nature chimique des terres végétales sur leur fertilité; dès cette époque, il avait su mettre en évidence l'influence exercée sur la culture par de minimes proportions d'acide phosphorique, d'alcalis, etc.

Mais les travaux les plus importants de Gruner sur des sujets géologiques sont ses descriptions des bassins houillers de la Creuse et de la Loire. La première, préparée en grande partie de 1847 à 1852, n'a pu être publiée qu'en 1868, après avoir été mise au courant des explorations récentes; elle comprend non seulement une description des bassins houillers, mais aussi une étude des terrains anciens qui les supportent et des roches éruptives qui s'y rencontrent.

Les bassins houillers de la Creuse forment deux groupes

distincts; celui qui est situé à l'ouest, près de Bourganeuf, se décompose en trois petits bassins, ceux de Bosmoreau, Bouzogles et Mazuras; le groupe de l'est comprend le bassin d'Ahun et le petit bassin de Saint-Michel de Vesse. Sur cet ensemble les bassins de Bouzogles, de Mazuras et de Saint-Michel paraissent inexploitables; le bassin de Bosmoreau ne contient que des houilles anthraciteuses, ce qui diminue beaucoup son importance industrielle. Le bassin d'Ahun est le seul qui donne lieu à une production importante.

Le terrain houiller de la Creuse repose directement sur un massif ancien formé, d'une part, de granite à deux micas, de gneiss et de micaschistes, d'autre part, d'un granite à mica noir, d'origine éruptive, qui occupe dans la région une surface considérable. De nombreux filons de pegmatite recoupent cet ensemble et l'imprègnent de mica blanc à leur voisinage.

Il existe bien dans la Creuse divers lambeaux de grauwacke carbonifère, mais là, comme dans la Loire, ce terrain est absolument indépendant du terrain houiller. Il a été recoupé d'abord par des porphyres granitoïdes qui y ont développé des poudingues et des grès porphyriques, ensuite par des porphyres quartzifères analogues à ceux de la Loire.

Le terrain houiller a été traversé lui-même par de nombreux filons de roches éruptives, à Bouzogles et à Mazuras par les eurites quartzifères, à Ahun par des roches trappéennes qui se sont étalées en coulées contemporaines de la formation. Ces dernières roches, étudiées avec détail par Gruner dans une note communiquée à la Société géologique de France le 20 novembre 1885, ont été depuis rapprochées des mélaphyres par MM. Fouqué et Michel Lévy.

La formation de la Creuse appartient à la partie supérieure du terrain houiller, ainsi que l'avait indiqué

M. Gruner, dont l'opinion a été confirmée par les études récentes sur ce sujet; elle est caractérisée par l'abondance des débris de fougères. Néanmoins les combustibles qu'elle contient sont relativement pauvres en matières volatiles. Sa puissance est d'ailleurs médiocre; à Ahun, où les schistes et grès avec couches de houille sont compris entre une masse de poudingues à la base et des grès stériles au sommet, elle ne dépasse pas 500 mètres; à Bosmoreau, où manquent les poudingues de la base, elle n'est que de 300 mètres environ. L'un et l'autre bassin ont été dérangés par des failles importantes; celui d'Ahun, le mieux connu des deux, est limité à l'est par une faille dont l'origine primitive doit remonter à la formation même du terrain houiller, mais dont le développement complet ne s'est effectué qu'à une date postérieure. Il y existe en outre un certain nombre d'autres dislocations de moindre importance, les unes longitudinales, les autres transversales, qui compliquent très notablement le problème du raccordement des couches reconnues.

Le passage de Gruner dans la résidence de Poitiers lui avait donné l'occasion de préparer la description des bassins de la Creuse; son retour à Saint-Étienne, en 1852, lui permit de reprendre ses travaux sur le bassin houiller de la Loire, commencés dès 1835. Il comptait en publier le résultat aussitôt après avoir fait paraître la description géologique du reste du département, mais le manque de fonds obligea l'administration à ajourner l'impression du travail. Ce fut seulement en 1879 que Gruner put reprendre utilement sa tâche et compléter son travail primitif en tenant compte des découvertes faites depuis sa rédaction première soit au point de vue stratigraphique, soit au point de vue paléontologique; la publication de l'ouvrage et du grand atlas qui l'accompagne eut lieu en 1882.

A l'origine des études de Gruner, on n'avait pas de données précises sur les relations stratigraphiques qui pouvaient exister entre les diverses couches de houille exploitées dans le bassin de la Loire; on admettait, par exemple, que les exploitations de Saint-Étienne portaient sur une formation houillère absolument indépendante de celle de Rive-de-Gier. Les premières études de Gruner le conduisirent à admettre que les couches de Rive-de-Gier étaient inférieures à celles de Saint-Étienne; dès 1847, dans une notice spéciale publiée dans l'*Annuaire* du département et dans une carte à petite échelle, il avait pu indiquer les traits généraux de la constitution du bassin.

Celui-ci commence par une brèche stérile, à éléments souvent très volumineux, sur laquelle repose le système de Rive-de-Gier. Puis vient un étage stérile très puissant, dit de Saint-Chamond, sur lequel s'appuie le système principal de Saint-Étienne.

La plupart des couches exploitables se trouvent dans la partie inférieure et moyenne de celui-ci; les couches supérieures, dites du bois d'Aveize, ne se montrent que sur une étendue superficielle assez restreinte et avec une richesse fort irrégulière. La série se termine par un étage puissant de grès stériles, passant au terrain permien.

Des études paléontologiques récentes, dues principalement à M. Grand'Eury, ont permis de rattacher le bassin houiller de la Loire à l'ensemble de la série stratigraphique; elles ont montré qu'il appartenait tout entier à la période houillère supérieure. Gruner a utilement tiré parti des indications fournies par les débris végétaux qui abondent dans la plupart des niveaux du bassin; ces indications ont permis d'élucider certaines questions, restées obscures jusqu'au moment où l'on a pu recourir à cette méthode nouvelle d'investigation. Mais c'est surtout à la

stratigraphie qu'il a eu recours, et à ce point de vue son ouvrage est un type de critique et d'induction sagaces.

Les difficultés de raccordement des diverses couches exploitées étaient considérables. A l'inverse de ce qui se passe dans le bassin houiller du nord de la France, où la puissance des veines et leurs intervalles varient peu, les couches du bassin de Saint-Étienne s'amincissent et se renflent successivement de la manière la plus brusque; la nature et la puissance des strates intermédiaires varient aussi très rapidement. Ces variations fréquentes semblent démontrer que les conditions où les dépôts de combustible se sont formés étaient toutes différentes dans le centre de ce qu'elles ont dû être dans le nord de la France; il est probable que le charriage des débris végétaux a dû jouer un rôle considérable dans la formation des couches dans le centre de Saint-Étienne et que le bassin primitif où elles se déposaient était profond, à parois abruptes, alimenté par des cours d'eau à régime torrentiel, tandis que dans le Nord la houille se serait déposée dans des lagunes peu profondes, abritées contre les courants.

Outre l'irrégularité primitive des couches, on constate dans le bassin de Saint-Étienne des dérangements considérables dus à des failles, les unes planes, minces et régulières, les autres ondulées et remplies de débris sur une grande épaisseur; la différence entre ces deux catégories d'accidents paraît tenir essentiellement à l'amplitude du rejet, beaucoup plus considérable pour les failles de la deuxième catégorie que pour celles de la première. L'étude des dislocations de tout genre du bassin de Saint-Étienne fait l'objet d'un remarquable chapitre de l'ouvrage de Gruner; il y admet que l'origine même du bassin et ses dérangements divers se rattachent à un même phénomène, un affaissement continu du sol qui se serait prolongé pendant une très longue période et dont l'amplitude, nulle vers les deux extrémités du bassin, aurait

été maxima vers le centre, près de la ville de Saint-Étienne. Ce mouvement n'a pu se produire que grâce à l'ouverture d'une grande faille correspondant à la limite sud-est du terrain houiller, au pied du Pilat; l'affaissement du gneiss au nord-ouest de cette faille a donné lieu à une dépression lacustre qui a été progressivement comblée par les dépôts houillers. Le mouvement s'est continué après la formation du terrain houiller; il en a étiré les couches le long de la faille limite et il a provoqué en outre la formation de failles soit longitudinales, soit surtout transversales. Ce phénomène est tout à fait analogue à celui que Gruner avait signalé dans le bassin d'Ahun et on pourrait le constater dans un grand nombre de bassins houillers de faible étendue.

En somme Gruner a fait beaucoup pour le progrès de la géologie; il y a introduit des idées nouvelles en matière de classification des roches éruptives et des filons; il a laissé dans ses descriptions des bassins houillers de la Creuse et de la Loire des modèles d'observation patiente et judicieuse. Mais ses études métallurgiques ont eu une portée peut-être plus considérable encore, ainsi que nous allons le voir.

La métallurgie avait été l'objet de ses premiers travaux; de ses voyages d'études, il avait rapporté des notes intéressantes qui furent insérées dans les tomes V, VI, VII et IX de la 3e série des *Annales des Mines;* la dernière, relative au traitement des minerais auro-argentifères dans le district de Schemnitz contient des renseignements fort complets sur la méthode de désargentation des mattes par imbibition, telle qu'elle se pratiquait alors en Hongrie.

Dans une courte note, publiée en 1838 dans les *Annales des Mines*, Gruner avait touché incidemment à une question qui intéressait vivement les métallurgistes à cette époque, celle de la substitution du charbon roux ou

même du bois simplement torréfié au charbon noir employé depuis longtemps dans la fabrication de la fonte; il avait proposé une modification spéciale de la carbonisation en forêt, en vue d'obtenir du charbon roux. Mais les espérances que l'on avait fondées à l'origine sur l'emploi de ce charbon ne se réalisèrent pas et la méthode de carbonisation proposée par Gruner ne paraît pas avoir été expérimentée.

A partir du moment où il eut entrepris la préparation de la carte géologique de la Loire, Gruner négligea nécessairement un peu les études métallurgiques auxquelles il devait revenir avec tant d'éclat par la suite. Il ne perdit cependant pas complètement de vue les questions chimiques, ainsi que le prouvent les comptes rendus de ses travaux au laboratoire de Saint-Étienne, insérés dans les *Annales des Mines* en 1841, 1842, 1843, 1844, 1846, 1848 et 1856. Ces comptes rendus comprennent un grand nombre d'analyses de minerais et de produits de toute nature et de toute provenance et présentent assez souvent un véritable intérêt scientifique. Parmi les analyses les plus intéressantes nous devons citer celle d'un silicate ferrifère de la famille des pyroxènes et des amphiboles, découvert par Gruner dans une roche des montagnes des Maures et désigné plus tard par Dana et Rammelsberg sous le nom de Grunérite. Mais ce qui fait le principal intérêt de ces comptes rendus, c'est qu'on y retrouve les origines d'une des études les plus importantes de Gruner, celle relative aux propriétés caractéristiques des combustibles minéraux.

La classification de ces combustibles était restée longtemps vague et confuse; la seule distinction bien nette que l'on eût établie entre eux dépendait de la facilité plus ou moins grande avec laquelle s'agglomeraient leurs fragments portés à une température suffisamment élevée.

On confondait souvent les houilles maigres, pauvres

en principes volatils, et les houilles sèches, très riches en gaz, parce que les unes comme les autres ne présentaient pas cette propriété de s'agglomérer au feu, qui caractérise les houilles grasses.

V. Regnault avait déjà fait, il est vrai, une tentative importante pour arriver à une classification plus scientifique, mais ses *Recherches sur les combustibles minéraux*, publiées en 1837 dans les *Annales des Mines*, avaient laissé subsister bien des obscurités, parce que les indications données par l'analyse élémentaire, base de ce travail considérable, ne sont pas de nature à permettre de grouper d'une manière naturelle l'ensemble des combustibles minéraux.

Gruner reprit la question dans deux mémoires publiés dans les *Annales des Mines*, l'un en 1852 (5e série, t. II), l'autre en 1873 (7e série, t. IV). Il montra que l'analyse immédiate donnait à ce point de vue des résultats beaucoup plus satisfaisants que l'analyse élémentaire, et que la proportion relative du coke et des matières volatiles provenant de la distillation d'un combustible supposé privé de cendres était la meilleure base de classification. Le rapport entre les quantités d'hydrogène d'une part, d'oxygène et d'azote d'autre part, contenues dans un combustible, est un élément auxiliaire qui concorde généralement avec le précédent. Gruner est arrivé ainsi à constituer dans la série des houilles les divisions suivantes :

1° Houilles sèches à longue flamme ;
2° Houilles grasses à longue flamme ;
3° Houilles grasses ordinaires ou charbon de forge ;
4° Houilles grasses à courte flamme ou charbon à coke ;
5° Houilles maigres ou anthraciteuses.

Pour obtenir la série complète des combustibles fossiles, il convient de placer avant le premier terme les tourbes, les bois fossiles et les lignites, après le dernier l'anthracite et le graphite.

Dans son deuxième mémoire sur cette question, Gruner put ajouter aux indications précédentes celles qui dérivaient des études de MM. Scheurer-Kestner et Meunier sur le pouvoir calorifique des houilles. Il montra que ce pouvoir présentait un maximum dans la catégorie des houilles grasses à courte flamme, à laquelle appartiennent d'ailleurs les charbons les plus réputés depuis longtemps au point de vue spécial de la production de vapeur; il fit voir en même temps que la composition élémentaire d'une houille ne permettait pas de se rendre compte *a priori* de son pouvoir calorifique et que l'analyse élémentaire donnait, à ce point de vue, des indications beaucoup plus sûres.

Un point fort important aurait été l'établissement d'une relation entre la composition des diverses houilles et leur âge géologique ou leur situation dans un bassin déterminé; malheureusement la question ainsi posée n'a pu être résolue jusqu'ici. On peut bien dire d'une manière générale que les combustibles minéraux sont d'autant plus pauvres en principes volatils que leur époque de formation est plus reculée, mais cette règle comporte de nombreuses exceptions dans un même bassin, ainsi que Gruner l'a montré pour la Loire, et elle n'a qu'une portée encore plus incertaine et plus vague lorsqu'il s'agit de formations notablement distantes les unes des autres, au point de vue géologique ou au point de vue topographique. Parfois les variations de composition se produisent à petite distance dans une même couche, ainsi que Gruner a eu l'occasion de le montrer dans les bassins d'Ahun et de Saint-Étienne. La question reste donc fort obscure; il semble que l'influence de la nature des végétaux qui ont contribué à former la houille et celle des actions métamorphiques locales aient prédominé souvent sur celle qu'on peut attribuer à l'âge du dépôt.

Les industries diverses qui se rattachent à l'élabora-

tion des combustibles minéraux ont été l'objet des études de Gruner. Il ne s'est occupé, il est vrai, de la fabrication du coke que d'une manière incidente, mais il a consacré à celle des agglomérés un mémoire important, publié en 1864 dans les *Annales des Mines* (6e série, t. VI). Ce mémoire contient une description fort complète des divers systèmes employés à cette époque pour réaliser l'agglomération et une discussion approfondie de la valeur de ces divers systèmes.

Les principaux travaux métallurgiques de Gruner ont eu pour objet la métallurgie du fer, et c'est la théorie de l'affinage de la fonte qu'il a abordée la première.

A l'époque où il a commencé ses études sur ce sujet, l'industrie sidérurgique allait entrer dans une période de transformation radicale. La substitution du puddlage au travail au bas foyer, complète depuis longtemps en Angleterre, n'était encore que partielle en France et en Allemagne, mais elle allait s'y compliquer de variantes inconnues à la méthode anglaise primitive.

Habitués aux qualités supérieures que fournissaient tout naturellement les anciennes forges au bois, les consommateurs du continent acceptaient difficilement, pour un grand nombre d'usages, les fers de qualité inférieure obtenus par le puddlage : il y avait donc un intérêt considérable à améliorer les produits de cette dernière méthode, tout en lui conservant autant que possible ses avantages d'économie et les facilités relatives qu'elle donnait pour obtenir de grosses pièces de forge. Les recherches dans ce sens paraissent avoir commencé vers 1835 en Carinthie; dix ans plus tard, le problème était résolu dans la Loire et on obtenait à Saint-Chamond des fers à grains, légèrement aciéreux, par le puddlage de fontes de Franche-Comté. On ne tarda pas à aller plus loin et à obtenir au four à puddler de véritable acier; ce nouveau progrès, réalisé en Westphalie vers 1850, se répan-

dit bien vite dans un grand nombre d'usines. Le puddlage pour acier, après une période de développement considérable, ne devait pas tarder à s'effacer à son tour devant des méthodes plus économiques et plus rapides, mais il n'en avait pas moins constitué à son heure un sérieux progrès industriel. Dans un mémoire sur cette question, publié en 1859 dans les *Annales des Mines* (5e série, t. XV), Gruner précisa les conditions pratiques qu'il fallait réaliser pour obtenir au four à puddler de l'acier ou du fer à grain fin et présenta une théorie de l'opération. Il fit voir que la production de l'acier exigeait l'emploi de fontes manganésifères, et que pour y réussir il fallait modérer la réaction oxydante, essentielle à l'affinage, et travailler en présence de scories très fluides, manganésifères, dont la composition se rapprochât de celle d'un silicate bibasique. Incidemment il contribuait dans ce travail, ainsi que dans une note publiée en 1857 dans le *Bulletin de l'industrie minérale*, à compléter la véritable théorie du puddlage, déjà établie par les travaux de M. Calvert et de M. Lan.

La création du puddlage pour acier n'était qu'un progrès, celle du procédé Bessemer fut une véritable révolution métallurgique. L'idée, à la fois simple et hardie, de substituer aux anciennes méthodes d'affinage, lentes, pénibles et dispendieuses, l'insufflation de l'air à haute pression dans la fonte à l'état liquide, fut communiquée au public, pour la première fois, en avril 1856, dans la réunion de l'Association britannique pour l'avancement des sciences, tenue à Cheltenham. Elle rencontra au premier abord une incrédulité générale, et il faut bien reconnaître que cette incrédulité avait quelque fondement. L'idée de réaliser l'affinage de la fonte liquide en y insufflant de l'air froid paraissait absolument paradoxale à cette époque, et elle était en effet peu pratique avec les fontes à faible teneur en silicium, presque exclusivement carbu-

rées, telles qu'on les produisait alors. La pratique devait montrer, non sans des tâtonnements assez longs, que le procédé Bessemer exigeait l'emploi de fontes tenant de 1,5 à 2 p. 100 de silicium, c'est-à-dire de fontes plus *chaudes*, suivant l'expression usitée, que l'on n'avait l'habitude d'en fabriquer anciennement pour l'affinage.

Même avec des fontes de composition convenable, la conduite de l'opération, telle que Bessemer l'avait indiquée dans ses premiers brevets, restait difficile, car aucun caractère pratique ne permettait d'arrêter l'affinage au moment précis où le métal conservait une teneur déterminée en carbone. On aurait obtenu toujours des produits plus ou moins irréguliers, si Robert Mushet (brevet anglais du 22 septembre 1856) n'avait eu l'idée de pousser l'affinage jusqu'à l'élimination complète des métalloïdes contenus dans la fonte, ce qui entraîne nécessairement une oxydation sensible du fer, et d'éliminer ensuite l'excès d'oxygène contenu dans le bain par une addition convenable de fonte manganésifère. C'est sous cette forme que le procédé Bessemer a été appliqué presque partout par la suite, et qu'il a acquis réellement sa valeur pratique.

Dans l'exposition de sa découverte, Bessemer avait eu le tort d'en exagérer la portée; il avait émis la prétention d'éliminer par son procédé non seulement le silicium et le carbone, mais encore le soufre et le phosphore contenus dans la fonte. Gruner releva immédiatement cette affirmation inexacte (*Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, t. II), et montra que l'acidité des scories produites devait empêcher toute élimination sensible du phosphore, ainsi que le prouva d'ailleurs l'analyse d'échantillons de métal obtenus au moyen de fontes phosphoreuses.

Même restreint dans son application aux fontes exemptes de soufre et de phosphore, le procédé Bessemer ne devait pas tarder à prendre un développement consi-

dérable ; Gruner en décrivit le mode d'application et en ébaucha la théorie dans une note publiée en 1860 dans les *Annales des Mines* (5e série, t. XVIII). Il devait revenir sur cette question à la fin du travail considérable qu'il publia en 1861 et 1862, en collaboration avec M. Lan, sous le titre d'*État présent de la métallurgie du fer en Angleterre*. Cette étude était le résumé des observations faites au cours d'une mission officielle destinée à fournir les bases de la fixation des droits à imposer aux produits métallurgiques anglais ; elle représente de la manière la plus complète l'état de l'industrie du fer en Angleterre en 1860. C'est en même temps un véritable traité de sidérurgie, qui renferme, avec quelques considérations théoriques, de nombreux renseignements pratiques souvent intéressants encore aujourd'hui.

Gruner reprit l'étude des nouveaux procédés d'affinage de la fonte dans un mémoire considérable sur l'*acier et sa fabrication*, publié dans les *Annales des Mines* (6e série, t. XII), à la suite de l'exposition universelle de 1867. A cette époque, le procédé Bessemer était sorti de la période des tâtonnements et livrait à l'industrie des quantités considérables d'un métal fondu qui présentait des variations considérables au point de vue de la composition et des propriétés mécaniques, suivant l'usage auquel on le destinait. Ce métal ne possédait pas toutes les qualités des aciers, fondus ou soudés, obtenus par les anciennes méthodes d'affinage, mais sa supériorité sur les fers ordinaires pour certains emplois, pour la fabrication des rails surtout, était telle que les consommateurs passaient facilement sur la différence de prix. C'était le commencement, pour la métallurgie du fer, d'une transformation radicale, qui n'est pas encore terminée aujourd'hui et qui a été longtemps ralentie par l'impossibilité d'éliminer de la fonte, au moyen du procédé Bessemer, le soufre et le phosphore qu'elle con-

tenait. On peut dire que sur ce côté spécial de la question personne n'a émis des idées plus précises et plus justes que Gruner; tandis que beaucoup d'inventeurs, y compris Bessemer lui-même, s'égaraient dans des tentatives sans portée pour éliminer le soufre et le phosphore par injection d'hydrogène, d'hydrocarbures, de vapeur d'eau, etc., dans la fonte en fusion, Gruner montrait l'impossibilité pratique d'arriver ainsi à un résultat. Il devait bientôt après indiquer nettement la véritable voie à suivre; dès 1867, il en avait eu l'intuition, lorsqu'en étudiant le procédé de fabrication de l'acier dû à M. Parry, d'Ebbwale, il proposait de substituer un mazéage au réverbère, sous un bain de scories basiques, au puddlage, qui était le mode de déphosphoration préféré par l'inventeur.

Il devait s'écouler plus de dix ans encore avant que l'idée si juste de Gruner aboutît à un résultat pratique; mais l'impossibilité où l'on se trouvait d'employer les minerais impurs à la fabrication de l'acier ne devait pas arrêter le développement des nouvelles méthodes de production. L'élimination du soufre au haut fourneau est relativement facile : il suffit, pour la réaliser, de marcher avec des laitiers très calcaires et une allure chaude, qui se trouvait d'ailleurs imposée par la teneur en silicium nécessaire pour la bonne marche de l'affinage Bessemer. On pouvait donc ne pas se préoccuper outre mesure de la teneur en soufre des minerais destinés à la production de ces fontes ; l'absence presque absolue de phosphore était seule indispensable, si l'on voulait obtenir des produits marchands. L'emploi des minerais purs s'imposa donc à toutes les usines qui employaient le procédé Bessemer, tandis que les établissements appliquant les anciennes méthodes pouvaient se contenter de minerais communs, d'un prix moins élevé. C'est sur ces bases que s'établit un équilibre nouveau de la sidérurgie, équi-

libre qui ne devait être troublé que par l'invention du procédé de déphosphoration.

Même avec les restrictions résultant de l'emploi nécessaire des minerais purs, le succès du procédé Bessemer avait été tel, qu'il devait provoquer des recherches dans des voies analogues. Dans son mémoire sur l'acier et sa fabrication, Gruner passe en revue les diverses méthodes proposées à cette époque, méthodes parmi lesquelles une seule a survécu, celle proposée par M. P. Martin, et reposant sur l'emploi du four Siemens. Le principe même de la méthode n'avait rien d'absolument neuf, car on avait depuis bien longtemps essayé de produire de l'acier fondu sur une sole de réverbère, en faisant réagir sur la fonte soit du fer doux, soit du minerai de fer à haute teneur. Les tentatives antérieures avaient échoué, soit parce que l'emploi d'une chauffe ordinaire ne permettait pas d'obtenir uniformément sur toute la sole une température suffisante, soit parce que la sole elle-même ne résistait pas à l'action corrosive de l'acier et des scories, soit enfin parce que l'acier fondu se chargeait d'une proportion exagérée de silicium, en restant d'une manière prolongée en contact avec la scorie, comme Gruner l'a indiqué dans son mémoire de 1867. Le mérite de M. P. Martin a été de résoudre les difficultés pratiques par l'emploi du four Siemens, avec refroidissement systématique de la sole, et par le choix d'une formule convenable de travail. Cette formule, fondée sur l'addition de riblons ou de massiaux bruts dans un bain de fonte liquide, avait sur le procédé Bessemer l'avantage de permettre, au besoin, l'emploi d'une certaine quantité de fonte phosphoreuse, grâce à l'élimination du phosphore réalisée dans le puddlage qui servait à obtenir les massiaux. Gruner faisait très nettement ressortir, qu'en dehors de cet avantage, le procédé Martin-Siemens avait celui d'être plus maniable que le procédé Bessemer, et

qu'il se développerait à côté de celui-ci. C'est ce qui est arrivé, en effet, et on a même vu, à une date toute récente, le procédé Martin-Siemens prendre en Angleterre une importance extraordinaire.

Mais pendant longtemps l'impossibilité où l'on se trouvait de tirer parti des minerais phosphoreux pour la production de l'acier, avait ralenti l'essor des méthodes nouvelles. Les minerais purs, jouissant d'un véritable privilège pour l'application de ces méthodes, se maintenaient à un prix élevé, tandis que les minerais impurs se trouvaient dépréciés. Le problème de la déphosphoration des minerais ou des fontes se trouvait donc posé au lendemain même de la grande découverte de Bessemer; il ne devait être résolu que vingt ans plus tard. Dans l'intervalle, bien des formules avaient été proposées; l'une d'elles, connue sous le nom de procédé Heaton, a été l'objet d'une étude magistrale de Gruner (*Annales des Mines*, 6e série, t. XVI). Le principe en semblait assez rationnel *a priori;* il consistait à faire couler la fonte en fusion sur du nitrate de soude brut, qui donnait lieu à une réaction violente. L'inventeur espérait que cette réaction oxydante produite dans un milieu alcalin provoquerait l'élimination du phosphore sous forme de phosphate de soude. Le procédé ne put aboutir à un résultat pratique; le prix élevé du nitrate de soude augmentait outre mesure les frais de l'opération, et, de plus, celle-ci avait l'inconvénient de fournir, non pas du métal fondu et affiné, mais bien une loupe d'un métal cassant et mélangé de scories, utilisable seulement après un traitement compliqué. Gruner montra qu'en dehors de ses inconvénients pratiques, le procédé Heaton avait celui de donner une épuration chimique incomplète et variable suivant la composition des fontes traitées; cette épuration était plus satisfaisante avec les fontes blanches qu'avec les fontes grises. La partie la plus remarquable de son mé-

moire sur cette question, c'est l'exposé des conditions que doit nécessairement remplir un procédé de déphosphoration pour pouvoir aboutir à un résultat pratique. Dès cette époque, il mettait en évidence les inconvénients que présentent les réactifs alcalins, à cause de leur volatilité; il montrait que, d'une part les scories basiques permettaient seules l'élimination du phosphore sous forme d'acide phosphorique, mais que d'autre part on ne pouvait produire de semblables scories dans l'appareil Bessemer sans en détruire rapidement les parois siliceuses.

Il n'y avait plus qu'un pas à faire pour arriver à la solution du problème de la déphosphoration : c'était d'indiquer la nature du revêtement à substituer au pisé siliceux employé exclusivement jusque-là, pour former la paroi interne des convertisseurs. Gruner devait le faire quelques années plus tard, en 1875, lorsqu'il écrivait les lignes suivantes : « La dolomie, cuite à haute température, surtout si elle contenait assez d'argile pour se fritter un peu, résisterait mieux que la chaux pure à l'action de l'air humide. On pourrait préparer ainsi des briques, qui seraient certainement appelées à rendre de grands services. Pour certaines opérations, il conviendrait de mêler la chaux ou la dolomie à la bauxite. On aurait, à haute température, un aluminate basique de fer, de chaux et de magnésie qui, à part son infusibilité, aurait aussi l'avantage de retenir l'acide phosphorique et de favoriser l'affinage des fontes phosphoreuses » (*). C'est en appliquant les principes posés si nettement par Gruner, que MM. Thomas et Gilchrist devaient arriver, trois ans plus tard, à résoudre définitivement le grand problème de la déphosphoration, et ce sera pour Gruner un éternel honneur que de leur avoir montré la marche à suivre.

Au cours de ses longues études sur les nouveaux pro-

(*) *Traité de métallurgie*, t. I, p. 199.

cédés de fabrication de l'acier, Gruner devait être nécessairement amené à s'occuper de la constitution de ce corps et il l'a fait avec la sûreté de vues qui l'a toujours caractérisé. Cette question avait déjà donné lieu à bien des études et elle avait eu le don de troubler les meilleurs esprits; les contradictions qu'on y relevait entre la théorie et la pratique avaient amené jadis un métallurgiste éminent à admettre que le fer contenu dans certains minerais possédait une propension aciéreuse qu'il conservait à travers toutes les opérations métallurgiques, tandis que d'autres produits, fort analogues en apparence, mais dépourvus de cette qualité mystérieuse, ne pouvaient servir à la production d'acier de bonne qualité, quelque traitement qu'on leur fît subir. L'esprit si précis de Gruner ne pouvait accepter cette conception, peu compatible avec les principes de la science moderne; dans son mémoire sur le procédé Heaton (*Ann. des mines*, 6e série, t. XII, p. 209), il se prononça nettement contre l'hypothèse de la propension aciéreuse et affirma que les modifications si variées que peuvent subir les propriétés du fer doux, sont toutes dues à l'intervention du carbone et de diverses autres substances étrangères, abstraction faite, bien entendu, de l'influence des actions mécaniques subies par le métal. Mais, en même temps, il sut à propos rester fidèle aux anciennes théories sur la constitution de l'acier, tout en les élargissant. Il se refusa à admettre que l'azote fût l'élément caractéristique de l'acier comme le soutenait alors un chimiste éminent; il maintint fermement et avec raison que ce métal devait avant tout ses propriétés au carbone et que les autres corps que l'on y rencontrait étaient des accidents ou des impuretés, diminuant sa qualité et sa valeur commerciale.

C'est ce qu'il a montré bien nettement dans une *Note sur les propriétés mécaniques des aciers phosphorés*, insérée

en 1870 dans les *Annales des mines* (6e série, t. XVII).

A la suite d'essais faits sur des aciers obtenus par le procédé Heaton, aciers tenant encore de 0,002 à 0,003 de phospore avec 0,005 environ de carbone, le célèbre ingénieur Fairbairn avait cru pouvoir admettre que ces aciers présentaient une résistance vive élastique supérieure à celle des bons aciers de Sheffield. Gruner fit voir qu'il n'en était rien et que si, les aciers phosphorés peuvent offrir une résistance élevée à la rupture par traction, ils se rompent sans allongement sensible; ils sont donc aigres et fragiles et se comportent mal lorsqu'ils ont à supporter des chocs. Si Fairbairn avait affirmé le contraire, c'est qu'il avait, bien à tort, cru devoir attacher plus d'importance à l'élévation de la limite d'élasticité qu'à l'importance de la striction que subit le métal avant de se rompre. Il faut reconnaître que l'erreur de Fairbairn était partagée à cette époque par un grand nombre d'ingénieurs et qu'on n'est arrivé que tardivement à attacher à la striction du métal avant rupture toute l'importance qu'elle mérite.

Grâce aux progrès faits depuis vingt ans par les procédés d'essais mécaniques et les méthodes analytiques, les idées soutenues par Gruner ne peuvent plus être contestées aujourd'hui. On sait que la *propension aciéreuse* n'est autre chose que l'absence de soufre et de phosphore dans les matières destinées à la fabrication de l'acier et que la *pureté aciéreuse* de M. Leplay correspond simplement à l'absence de scories dans la masse du fer destiné à la cémentation; on sait enfin qu'en l'absence de soufre et de phosphore, les propriétés physiques de l'acier varient régulièrement avec la teneur en carbone.

Mais d'autres corps, métaux ou métalloïdes, peuvent se rencontrer accidentellement dans l'acier ou y être introduits systématiquement, de manière à modifier ses qualités. Gruner s'était préoccupé, dès 1867, de cet ordre

de questions ; dans un mémoire sur l'acier (*Ann. des mines*, 6e série, t. XII, p. 212), il avait signalé, d'après certaines analyses, la présence de métaux terreux dans les fontes, et il est revenu sur ce point, spécialement en ce qui concerne l'aluminium, dans un mémoire plus récent (*Ann. des mines*, 7e série, t. XV, p. 143), mais sans pouvoir élucider nettement l'influence de cet élément, auquel certains métallurgistes attribuent aujourd'hui une importance considérable.

Dans le mémoire que nous venons de citer, il donnait des indications assez complètes sur l'influence du chrome et du tungstène; ces corps, introduits dans l'acier à petite dose, permettent l'un et l'autre d'accroître beaucoup la dureté et la résistance du métal sans augmenter outre mesure sa fragilité. Il s'était déjà occupé, dans son mémoire de 1867 et dans une note communiquée en 1873 à la Société d'encouragement, du rôle joué dans les aciers par le deuxième de ces métalloïdes.

Le développement progressif des nouvelles méthodes d'affinage de la fonte avait fini par amener une grande obscurité dans la définition des divers produits ferreux. Au début, on s'était servi des procédés Bessemer et Martin presque exclusivement pour obtenir des produits moyennement carburés, pouvant se tremper et rentrant à peu près dans la catégorie des aciers de dureté moyenne obtenus anciennement par cémentation et fusion. Mais peu à peu on avait obtenu une élasticité plus grande dans la fabrication et on avait fini par produire à volonté un métal à peine carburé, ne trempant plus et pouvant au contraire se souder facilement.

Ces produits limites se reliaient par une série continue aux véritables aciers fondus; c'est ce qui avait amené, en Angleterre et en France, à les qualifier d'aciers doux ou extra-doux, alors qu'ils n'étaient autre chose, au point de vue chimique, que du fer fondu.

Gruner insista vivement dans son rapport sur l'Exposition de Vienne sur la confusion que risquait d'entraîner cette désignation inexacte ; il contribua à faire adopter par le comité international de l'Exposition de Philadelphie la classification généralement admise aujourd'hui, qui réserve le nom d'acier aux composés ferreux susceptibles de prendre la trempe (*Ann. des mines*, 7e série, t. X, p. 209).

Au cours de ses recherches si étendues sur l'affinage des fontes, Gruner avait eu l'occasion de s'occuper accessoirement de divers procédés soit d'affinage, soit de réduction directe, qui n'ont abouti à aucun résultat pratique. Dans la première catégorie se rangent les procédés Bérard (*Ann. des mines*, 6e série, t. XII, p. 269), Ellershausen (*Ann. des mines*, 6e série, t. XVI, p. 289); dans la deuxième, les procédés Siemens, Chenot, Sievier et Ponsard (*ibid*, p. 284 et suiv.). L'étude de la réduction directe des minerais de fer a été reprise avec plus de détails dans le volume II du *Traité de métallurgie*, p. 244 et 261 ; Gruner y a montré le peu de probabilité qu'il y avait à voir ce procédé se substituer au travail en deux phases distinctes qui est appliqué depuis longtemps dans la métallurgie du fer.

La production de la fonte devait être l'objet d'études considérables de la part de Gruner, études dont le point de départ fut la véritable révolution opérée dans les proportions des hauts fourneaux par les maîtres de forges du Cleveland, de 1861 à 1870.

Gruner avait précisément résumé dans son *État présent de la métallurgie en Angleterre*, p. 130, l'état de l'industrie de la fabrication de la fonte dans ce pays au moment où la transformation allait commencer ; à cette époque, la hauteur des hauts fourneaux dépassait rarement 15 mètres et leur volume intérieur 230 mètres cubes. On constata vers 1861 dans le Cleveland que l'ac-

croissement de ces deux éléments permettait d'augmenter la production tout en réalisant une économie notable sur la consommation de coke par tonne de fonte; à partir de ce moment, chaque construction nouvelle dans ce district fut signalée par un agrandissement des dimensions des hauts fourneaux. En 1870, on était arrivé à des hauteurs de $31^{m},50$ et à des volumes de 935 et 1.220 mètres cubes, suivant le profil plus ou moins élancé que l'on adoptait pour la capacité intérieure de l'appareil. On ne tarda pas à constater qu'on était allé trop loin et que ces hauts fourneaux gigantesques ne donnaient pas les résultats que l'on en attendait.

On avait donc dépassé les proportions qui correspondaient à la marche la plus avantageuse; il restait à expliquer pourquoi et à compléter l'ancienne théorie des hauts fourneaux, telle que l'avaient esquissée Leplay, Tunner, Bunsen et Ebelmen, de manière à la mettre d'accord avec les faits nouveaux qui venaient d'être constatés. C'est ce qu'entreprirent M. Lowthian Bell en Angleterre et Gruner en France, en suivant des voies un peu différentes.

Il était facile d'expliquer pourquoi la production des hauts fourneaux n'avait pas augmenté en proportion de l'accroissement de leur volume intérieur. Cette production est essentiellement fonction de la quantité de vent insufflée dans un temps donné; or cette quantité n'avait pas subi, dans le Cleveland, une augmentation proportionnelle à celle de la capacité des hauts fourneaux. La marche était devenue plus lente; le rapport de la capacité intérieure à la production journalière s'était accru et cet accroissement, à partir d'une certaine limite, non seulement ne permettait plus de réaliser de nouvelles économies de combustible, mais donnait lieu à une augmentation de consommation. Il restait à expliquer ce renversement d'un phénomène qui était si accentué à

l'origine, avec des appareils de dimensions moyennes.

C'est la question que Gruner aborda en 1872 dans les *Annales des mines* (7e série, t. II). Il montra d'abord que la hauteur des hauts fourneaux se trouvant limitée dans chaque district par la résistance à l'écrasement du minerai et du combustible, les grands accroissements de volume ne pouvaient être obtenus que par un élargissement exagéré de la cuve et que cet élargissement finirait par donner lieu à une marche irrégulière dénaturant complètement les conditions normales de travail de l'appareil. Classant les hauts fourneaux, suivant le rapport de leur diamètre à leur hauteur, en *élancés* et en *trapus*, il fit ressortir les avantages des profils *élancés* au point de vue de la régularité du travail et de la consommation de combustible.

Il restait à expliquer pourquoi l'économie de consommation réalisée par l'exhaussement des fourneaux de profil élancé semble tendre vers une certaine limite, alors même qu'on ne dépasse pas la hauteur compatible avec la résistance des charges à l'écrasement. Gruner montra que l'on devait chercher l'explication de ce phénomène dans le dédoublement de l'oxyde de carbone au-dessous du rouge sombre, étudié peu de temps auparavant par M. Lowthian Bell et par lui-même.

Dans un mémoire publié en 1869 dans le *Journal of the Chemical Society of London*, M. Lowthian Bell avait montré que des fragments de minerai de fer soumis vers 400 degrés au courant gazeux qui sort d'un haut fourneau se réduisaient partiellement en se désagrégeant et en se couvrant de carbone floconneux analogue au noir de fumée.

Dans un travail important, publié en 1871 dans le *Recueil des savants étrangers* (*Académie des Sciences*), et en 1872, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, Gruner étudia les circonstances où se produisait ce phé-

nomène. Il montra qu'entre 300 et 400 degrés, l'oxyde de carbone commençait à exercer sur l'oxyde de fer une action réductrice sensible, tandis que l'action inverse de l'acide carbonique sur le fer était encore inappréciable ; il fit voir qu'à la même température la présence du fer métallique provoquait le dédoublement de l'oxyde de carbone en acide carbonique et carbone avec dégagement de chaleur ; qu'enfin le carbone isolé se combinait avec le fer pour donner cette matière floconneuse, analogue au noir de fumée, qu'avait signalée M. Lowthian Bell, et qui n'était autre chose qu'un carbure de fer de composition mal définie. Ce dédoublement de l'oxyde de carbone explique pourquoi les gaz des hauts fourneaux tendent vers une température et une composition limites dont ils se rapprochent beaucoup à partir du moment où la hauteur et le volume intérieur du haut fourneau ont atteint une certaine valeur ; des accroissements nouveaux de l'un ou l'autre élément ne donnent par suite que des résultats insignifiants au point de vue de l'économie de combustible.

Dans le même travail, Gruner a montré comment on pouvait établir le bilan calorifique d'un haut fourneau et de quelle importance était, pour l'appréciation du fonctionnement des appareils de ce genre, l'évaluation des proportions relatives d'acide carbonique et d'oxyde de carbone contenus dans les gaz du gueulard.

Il revint sur ces questions dans deux mémoires publiés dans les *Annales des Mines* en 1877 (7e série, t. XII, p. 472) et en 1881 (7e série, t. XX, p. 356).

En dehors de l'accroissement des dimensions, un autre perfectionnement important était venu depuis 1860 améliorer la marche des hauts fourneaux; c'était la substitution progressive, pour le chauffage du vent, d'appareils en terre réfractaire aux appareils en fonte usités jusque-là. Dans une notice publiée en 1872 dans les *Annales des*

Mines (7e série, t. II), Gruner étudia les conditions du fonctionnement de ces divers appareils et fit ressortir les avantages des types nouveaux qui permettent d'atteindre des températures beaucoup plus élevées que les anciens; il reproduisit plus tard cette analyse, dans son *Traité de métallurgie* (t. I, p. 352), en la complétant.

Nous devons enfin signaler parmi les travaux de Gruner concernant la théorie des hauts fourneaux une étude sur l'emploi de la chaux vive au lieu de calcaire dans ces appareils (*Annales des Mines*, 6e série, t. XX, p. 325); une autre étude sur l'influence de la section transversale des fours à vent (*Annales des Mines*, 6e série, t. III, p. 337); une note sur l'appareil de chargement Chadeffaud (*Annales des Mines*, 6e série, t. VII, p. 109); et enfin des études sur certains produits secondaires obtenus dans les hauts fourneaux (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1876, et *Annales des Mines*, 7e série, t. XV).

Ce sont également les recherches de Gruner sur la théorie des hauts fourneaux qui l'ont amené à déterminer le point de fusion et la capacité calorifique d'un certain nombre de scories, laitiers, mattes et produits métalliques (*Annales des Mines*, 7e série, t. IV, p. 224, et t. VIII, p. 160). A l'aide de ces déterminations, il put évaluer l'effet utile de divers appareils métallurgiques et établir ainsi entre eux des comparaisons fort intéressantes. C'est au même ordre d'idées que se rattache l'étude sur le four Hoffmann, qu'il a publiée en 1871 dans les *Annales des Mines* (6e série, t. XX, p. 335).

Gruner s'est également occupé de la structure intime du fer ainsi que de la résistance de ce corps et ses dérivés aux diverses causes extérieures d'altération, soit physiques, soit mécaniques : je citerai d'abord une courte note sur la texture du fer (*Annales des Mines*, 7e série, t. V, p. 108); puis une note sur la nature de l'acier le plus convenable pour rails (*Annales des Mines*, 7e série,

t. XX, p. 171), et un mémoire sur l'oxydabilité relative des fontes, des aciers et des fers par l'action de l'air et de l'eau plus ou moins chargée d'éléments étrangers (*Annales des Mines*, 8e série, t. III, p. 5).

Gruner ne s'est d'ailleurs pas limité aux études de métallurgie générale et de sidérurgie : la métallurgie du plomb et du cuivre ont été de sa part l'objet de recherches importantes.

Sur la première, il a publié en 1868, dans les *Annales des Mines* (6e série, t. XIII, p. 325) un mémoire considérable qui constitue un véritable traité sur cette matière. En passant en revue les perfectionnements introduits dans la métallurgie du plomb et dans les procédés de désargentation, il a éclairci plus d'un point obscur de théorie et fait la critique complète des diverses méthodes usitées, en montrant les circonstances où il convenait d'appliquer chacune d'elles. Il faisait en même temps ressortir les avantages de l'emploi de grands fours à cuve, à parois partiellement métalliques, refroidis au niveau des tuyères, par rapport à celui des petits fours à cuve, à parois en briques, qui étaient en usage dans l'ancienne métallurgie. En ce qui concerne les procédés de désargentation, il mettait en lumière les avantages de la méthode par zingage, dont le développement a en effet justifié ses prévisions.

C'est surtout pendant les dernières années de sa vie que Gruner s'est occupé de la métallurgie du cuivre. Il avait déjà donné, en 1857, dans le *Bulletin de l'Industrie minérale* (t. III, p. 291), la description du procédé Bechi pour le traitement par voie humide de minerais pyriteux pauvres; mais ce fut surtout l'application du procédé Bessemer à l'affinage des mattes cuivreuses qui l'amena à étudier de plus près le cuivre et les conditions de sa production. Il avait activement contribué par ses conseils à l'installation de ce procédé à l'usine d'Eguilles, et il en

avait préparé une description qui ne put paraître qu'après sa mort dans les *Annales des Mines* (8e série, t. III, p. 429). Il devait laisser également inachevé le travail sur la métallurgie du cuivre qu'il avait commencé pour l'*Encyclopédie chimique*, après avoir publié dans ce recueil un résumé des principes généraux de la métallurgie.

En dehors des travaux motivés par ses nombreuses publications, Gruner avait eu l'occasion, pendant ses quatorze années de professorat à l'École des Mines de Paris, d'approfondir toutes les branches de la métallurgie; personne n'était donc mieux que lui en situation de publier un traité complet sur cette matière. Il en commença la préparation dès qu'il eut cessé son enseignement oral et il en publia le premier volume en 1875. Il comptait pouvoir mener rapidement son œuvre à bonne fin, mais l'état de sa santé ne devait pas le lui permettre.

La grave maladie qui faillit l'emporter en 1877 retarda la publication du deuxième volume, qui parut seulement en 1878. La préoccupation bien légitime de donner une forme définitive à ses grands travaux géologiques sur le bassin houiller de la Loire l'amena à laisser un peu de côté, de 1879 à 1882, les questions métallurgiques; la mort ne devait pas lui laisser le loisir de terminer son œuvre.

Le *Traité de métallurgie* est demeuré incomplet; mais, restreint comme il l'est aux principes généraux, il reste un monument d'exposition scientifique et de critique méthodique, éclairant le faisceau si complexe des faits et des données de la pratique.

En dehors de sa connaissance profonde de la géologie et de la métallurgie, Gruner n'était étranger à aucune des branches de l'art de l'ingénieur. S'il n'a publié que quelques courtes notes sur l'art de l'exploitation des mines (*Annales des Mines*, 3e série, t. VIII et t. XVI), il n'en

avait pas moins une grande autorité dans cette matière, et ses avis étaient fort appréciés des exploitants.

Au point de vue administratif, ses connaissances n'étaient pas moins étendues, comme il eut l'occasion de le montrer en présidant avec distinction pendant sept années les séances du Conseil général des Mines. Il avait eu même l'occasion de s'occuper de sujets ne touchant que bien indirectement à l'art de l'ingénieur; il a publié, par exemple, en 1851, dans le *Bulletin de la Société d'Agriculture de Poitiers*, un rapport sur l'emploi du sel en agriculture. Enfin certaines missions spéciales furent pour lui l'occasion de montrer avec quelle supériorité il traitait toutes les questions; c'est ainsi qu'après l'Exposition de 1873, à Vienne, où il avait été membre du jury, il publia un remarquable rapport qui a été inséré dans le *Bulletin de la Société de l'Industrie minérale* (2e série, t. V).

La création de cette société elle-même avait été une des œuvres importantes de Gruner. En 1855, alors qu'il était directeur de l'École des Mines de Saint-Étienne, il avait eu l'idée de grouper les industriels et les ingénieurs s'occupant de l'art des mines et de la métallurgie ; l'autorité scientifique et morale qu'il avait si justement acquise lui avait permis d'y réussir. Il fut président de la Société de l'Industrie minérale depuis l'origine de cette société jusqu'en 1858, époque à laquelle il quitta Saint-Étienne; il en resta président honoraire jusqu'à sa mort, et dirigea les Congrès de 1875, 1876 et 1878. Il eut la satisfaction de voir son œuvre prendre une importance croissante, et remplir d'une manière de plus en plus complète ce programme, qu'il lui traçait à l'origine : — développer l'émulation et le progrès parmi les industriels en multipliant entre eux les occasions de contact. L'idée était juste et féconde; les efforts isolés ne donnent en général que des résultats incomplets, et c'est par le frottement des idées les unes contre les autres

que se réalisent les grandes améliorations industrielles. Mais il y avait quelque difficulté à triompher des préjugés et des habitudes mystérieuses qui ont trop longtemps régné en métallurgie; l'autorité de Gruner y a beaucoup contribué.

Il devait cette autorité non seulement à sa grande situation, mais aussi à la dignité morale de toute sa carrière, au sentiment du devoir qui l'a animé et soutenu jusqu'à la fin. Ses nombreux élèves ont toujours trouvé auprès de lui appui et conseil; ils ont conservé un souvenir reconnaissant pour sa mémoire. Il a jusqu'à son dernier jour cherché à être utile à ses semblables; le plus bel éloge qu'on puisse faire de lui, celui auquel il aurait été lui-même le plus sensible, c'est de rappeler qu'il fut non seulement un savant éminent, mais aussi et avant tout un homme de bien.

NOTE

SUR UNE EXPLOSION DE GRISOU

SURVENUE

DANS LES HOUILLÈRES DE PORTES ET SÉNÉCHAS

(GARD)

Par M. DE CASTELNAU, ingénieur en chef des mines.

Le 6 janvier 1887, une explosion de grisou qui causa des brûlures à un ouvrier mineur, s'est produite, dans les circonstances suivantes, au puits sud des houillères de Portes et Sénéchas.

Un chef de poste, voulant explorer une cloche qui se trouvait au toit d'une galerie, à quelques mètres d'un avancement, emprunta, sa lampe s'étant éteinte accidentellement, celle du piqueur qui travaillait à ce chantier. Mais à peine eut-il élevé sa lampe à la hauteur de la cloche, que le grisou fit explosion. Le chef de poste se précipita à terre et n'eut aucun mal ; mais un ouvrier qui poussait un wagonnet et se trouvait à une petite distance au delà du point de l'inflammation, dans le sens de la marche du courant d'air, fut assez sérieusement brûlé.

La lampe dont sont munis les ouvriers des houillères de Portes et Sénéchas est du système Marsaut, c'est-à-

dire : à verre, à deux tamis et à cuirasse ; elle a été construite dans les ateliers de la compagnie en utilisant, autant que possible, les pièces de l'ancienne lampe à simple tamis antérieurement en usage dans ces mines.

Lorsqu'après avoir porté secours au blessé, le chef de poste ouvrit la lampe dont il s'était si malheureusement servi, il s'aperçut que le tamis intérieur manquait. Le piqueur à qui elle avait été empruntée, prétendit alors qu'il avait oublié, par mégarde, de remettre ce second tamis en rallumant sa lampe quelques heures avant.

Or, la lampe Marsaut à un seul tamis peut être comparée à une lampe Boty avec cuirasse, et l'on sait que la lampe Boty se comporte très bien dans les mélanges explosifs au repos. Donc la lampe du piqueur, après l'enlèvement du second tamis, était, en principe, relativement sûre, et il fallait chercher ailleurs la cause de l'inflammation du gaz. Mais si, lorsque la lampe des mines de Portes porte ses deux tamis et est bien vissée à fond, ses différentes pièces ne peuvent prendre l'une par rapport à l'autre aucun mouvement relatif, il n'en est pas de même lorsque le tamis intérieur manque. Dans ce cas, le tamis extérieur est légèrement mobile sur le verre, et j'ai pensé que, bien même que ce tamis soit muni d'une bague légèrement tronconique en cuivre emboîtant le verre sur 10 millimètres de hauteur, ce jeu pouvait suffire, dans certaines positions, à laisser, en cas d'explosion intérieure, sortir la flamme entre la bague et le verre. L'exactitude de cette hypothèse et de cette explication de l'accident a été pleinement confirmée par les expériences que j'ai entreprises, avec la lampe en question à un seul tamis, dans la cloche à gaz qui, depuis les derniers et remarquables travaux de M. Marsaut sur les lampes de sûreté, est établie à l'École des maîtres-ouvriers mineurs d'Alais. Je rappelle que cet appareil se compose d'une cloche en verre fermée par le haut et que l'on rem-

plit, en permanence, de gaz d'éclairage. Les lampes à essayer sont introduites dans cette cloche pour y recevoir du gaz, abaissées ensuite et arrêtées vers le bord inférieur de la cloche; il se forme ainsi dans la lampe un mélange explosif et une détonation interne se produit. Si la lampe présente quelque défectuosité, cette détonation fait sortir la flamme hors de la lampe et détermine l'inflammation du gaz contenu dans la cloche.

Après une série nombreuse d'essais infructueux effectués avec la lampe vissée à fond, je suis parvenu à faire une fois sortir la flamme hors de la lampe et à mettre le feu au gaz de la cloche. J'ai alors exactement repéré la position relative qu'occupaient, pendant cette expérience, les diverses pièces de la lampe, puis j'ai repris mes essais, toujours avec la lampe vissée à fond, mais en ayant soin de faire occuper aux pièces la composant les positions relatives que j'avais repérées.

J'ai ainsi obtenu de nombreuses inflammations extérieures. Je suis même arrivé à l'inflammation extérieure avec la lampe portant ses deux tamis, mais vissée jusqu'à un tour de moins que la fermeture complète.

Ce résultat est d'ailleurs expliqué par les constatations et mesurages suivants.

L'absence du second tamis avait pour effet, malgré le vissage à fond et la fermeture à clef de la lampe, de laisser au tamis extérieur un jeu longitudinal, parallèle à l'axe de la lampe, de 2 millimètres. De plus, la surface latérale de la bague en cuivre qui terminait le tamis était légèrement déformée. On comprend, dès lors, qu'il pouvait se trouver, sur le pourtour de cette bague, un ou plusieurs points où l'intervalle entre cette pièce et le verre fût suffisant pour laisser passer les gaz enflammés de la détonation interne et produire l'explosion extérieure.

Je conclus de tout ce qui précède que la cause de l'explosion de grisou dont il s'agit est le jeu du tamis

extérieur provenant de l'absence du tamis intérieur et le défaut d'ajustage et d'emboîtement ci-dessus signalé.

Les circonstances de cet accident et les expériences dont je viens de rendre compte me paraissent aussi dédémontrer que toute lampe de sûreté, sous peine d'être un instrument dangereux par la fausse sécurité qu'il inspire, doit être d'une construction très soignée, d'un ajustage aussi parfait que possible et l'objet, en cours de service, d'un entretien attentif et continu. A cet égard, la disposition anglaise dans laquelle le verre, l'armature extérieure et les tamis sont réunis et maintenus par un obturateur spécial et forment ainsi une seule pièce dont toutes les parties sont parfaitement ajustées, me paraît très recommandable.

BULLETIN DES TRAVAUX DE CHIMIE

EXÉCUTÉS EN 1886

PAR LES INGÉNIEURS DES MINES

DANS LES LABORATOIRES DÉPARTEMENTAUX.

I. — LABORATOIRE D'ALAIS.

Travaux de M. DE CASTELNAU, ingénieur des mines. (Extrait.)

EAUX MINÉRALES DE VALS.

NOMS des SOURCES	ACIDE CARBONIQUE LIBRE	ACIDE CARBONIQUE COMBINÉ	ACIDE SULFURIQUE	CHLORE	SILICE	OXYDE DE FER ET ALUMINE	CHAUX	MAGNÉSIE	POTASSE	SOUDE
Suprême	1,944	0,126	pas	0,021	0,010	0,020	0,021	0,016	traces	0,047
Augustins	1,015	0,695	traces	0,028	0,026	0,015	0,047	0,015	0,025	0,323
Saint-Victorin	0,940	5,660	traces	0,116	traces	0,041	0,241	0,100	0,136	3,490
Pétillante	2,023	2,042	0,068	0,061	0,035	0,010	0,102	0,045	0,111	1,126
Saint-Henri	1,659	0,898	pas	0,013	0,060	0,030	0,175	0,024	0,033	0,333
Pucelle-de-Vals	0,361	1,109	traces	0,022	0,055	0,060	0,071	0,018	0,034	0,312
Noë-Immortelle	1,123	1,181	0,013	0,074	0,038	0,062	0,138	0,026	0,026	0,637
Philomène	0,683	0,827	0,033	0,088	0,030	0,055	0,098	0,039	0,005	0,623
Saint-Martin	1,083	1,410	0,016	0,044	0,045	0,031	0,121	0,063	0,033	0,762
Saint-Michel	1,451	0,600	0,005	0,057	0,035	0,021	0,105	0,014	0,017	0,284
Rothschild	2,097	0,226	0,003	0,046	0,025	0,043	0,053	traces	0,004	0,097
Fortifiante	0,603	1,020	0,066	0,103	0,023	0,011	0,145	0,039	0,025	0,433
Rose	1,007	1,589	0,014	0,035	0,099	0,041	0,149	0,051	0,045	0,856
Diamant	0,931	1,303	0,009	0,027	0,115	0,059	0,117	0,040	0,037	0,727

II. — LABORATOIRE DE CLERMONT-FERRAND.

Travaux de M. de BÉCHEVEL, ingénieur des mines. (EXTRAIT.)

§ 1. — COMBUSTIBLES.

1° et 2° *Houille.* — Essai de deux échantillons de houille provenant de la mine de Champleix (Cantal), envoyés par M. Ferréol, directeur des travaux.

Aspect des échantillons :

N° 1. Houille dure, brillante et facilement clivable; galerie supérieure;

N° 2. Houille dure, brillante, à cassure inégale; galerie inférieure.

	N° 1.	N° 2.
Teneur en cendres.	8,50 p. 100.	7 p. 100.
Matières volatiles.	30,20 —	29,80 —

Coke brillant, très boursouflé et très consistant.

3° et 4° *Houille.* — Essai de deux échantillons de houille anthraciteuse provenant des travaux de recherche de M. Ursat aîné, à Pontaumur.

Premier échantillon (*a*), pulvérulent.

Deuxième échantillon (*b*), fragment de la grosseur d'une noix.

	a	*b*
Perte au feu, par calcination en vase clos. . .	15,2 p. 100.	15 p. 100.
Teneur en cendres	20 —	5 —

§ 2. — MINERAIS.

1° et 2° *Galène argentifère.* — Essai de deux échantillons de minerai de plomb argentifère présentés par M. Troussard, comme provenant de la concession de Cunlhat (Puy-de-Dôme).

a. Galène cristallisée, à grandes lamelles, ne contenant presque pas de gangue.

b. Galène cristallisée, à grandes lamelles, avec un peu de sulfate de baryte.

Essai pour plomb et argent.

		a	*b*
Teneur du minerai	en plomb	76,60 p. 100.	77,3 p. 100.
	en argent.	0k,544 par tonne.	0k,766 par tonne.
Teneur en argent du plomb d'œuvre. .		0k,687 par tonne.	0k,991 par tonne.

3° *Galène argentifère.* — Essai pour plomb et argent d'un minerai de plomb argentifère, présenté par M. Devedeux comme provenant de travaux de recherche exécutés au lieu dit les Roberts, commune de Blot-l'Église (Puy-de-Dôme).

Aspect de l'échantillon : galène en veinules dans du quartz.

Un premier essai sur le minerai brut non lavé a fourni les résultats suivants :

Teneur en argent	380 grammes.
Teneur en galène	18,5 p. 100 au maximum.

Le même minerai a été enrichi par lavage, et amené dans des conditions telles qu'il rendait 64,40 p. 100 de plomb à l'essai par voie sèche. Il contenait alors $1^{kg},348$ d'argent par tonne, et le plomb d'œuvre correspondant $2^{kg},093$.

Le minerai enrichi a été soumis, d'autre part, à un essai sommaire par voie humide, en vue de la détermination du quartz. Cet essai a fait connaître, par différence, une valeur maximum de la proportion de galène réellement contenue : 83,50 p. 100. A cette proportion correspond un rendement théorique en plomb de 72,30 p. 100, et une teneur en argent pour le plomb d'œuvre de $1^{kg},861$.

En rapprochant ce dernier nombre de celui qui correspondrait au minerai brut, et qui est de $2^{kg},375$, on voit que l'opération du lavage appauvrit le plomb d'œuvre de 514 grammes d'argent par tonne. Par rapport à la teneur pratique de $2^{kg},093$, c'est une perte de 24 1/2 p. 100 (1/4 en nombres ronds).

4° *Minerai argentifère et aurifère.* — Essai pour or et argent d'un remplissage filonien formé de quartz avec un peu de mispickel, pyrite de fer, etc., provenant de Madras, près Pontgibaud, présenté par M. Roudaire.

De deux kilogrammes de minerai brut choisi parmi les meilleurs morceaux, il a été retiré, après broyage et lavage, 100 grammes de minerai riche contenant encore 17 p. 100 de quartz, le reste étant constitué par des sulfures métalliques.

Ces 100 grammes de minerai se sont réduits à 66,66 par grillage et on accusé une teneur en argent et or de $0^{gr},024$.

Les sulfures, supposés dépourvus de gangue terreuse, renferment :

Argent.	280 grammes par tonne.
Or	9 — —

Rapportées à la tonne de minerai grillé, abstraction faite de toute gangue terreuse, ces teneurs deviennent :

Pour l'argent	464 grammes.
Pour l'or	16 —

5° à 7° *Mispickel.* — Essai pour or et argent de trois échantillons de pyrite arsénicale, présentés par M. Naphegyi comme provenant de travaux de recherche exécutés dans la commune de Bonnac, près de Massiac (Cantal).

a. Échantillon du filon Lemasson ; mispickel massif avec gangue quartzeuse.

b. Échantillon du filon Malet; mispickel massif avec gangue quartzeuse.

c. Échantillon du filon Naphegyi, mispickel avec gangue quartzeuse.

Ce minerai a été essayé par grillage et fusion plombleuse.

Teneur du mispickel supposé dépourvu de gangue quartzeuse :

	a	*b*	*c*
Par tonne : Or	202 gr.	181 gr.	140 gr.
Argent	24	18	

Teneur du mispickel pur, après grillage :

Par tonne : Or	447 gr.	400 gr.	311 gr.
Argent	53	40	

Le minerai du filon Lemasson a été, en outre, soumis à quelques essais comparatifs pour le dosage de l'or par diverses méthodes.

Il contenait 22 p. 100 de quartz, et laissait, après grillage, un résidu de 60 p. 100. Les expériences ont été faites sur 90 grammes de minerai grillé.

Dans une première expérience, 90 grammes de ce minerai ont été fondus avec de la litharge, du carbonate de soude, du borax et 2gr,5 de charbon. Il en est résulté un culot de plomb de 53 grammes qui a laissé, par coupellation, un bouton précieux de 0gr,021, formé d'or pur, correspondant à une teneur de 368 grammes par tonne de minerai grillé (sans quartz).

Dans une deuxième expérience, le même poids de minerai, fondu avec les mêmes éléments, moins le charbon, qui a été ajouté postérieurement, en trois fois, mélangé avec de la litharge, a fourni un bouton précieux de 0gr,021 formé d'or pur et provenant d'un culot de plomb de 17 grammes.

Dans une troisième expérience, faite sur un mélange identique à celui du n° 2, mais conduite de manière à éviter, autant que possible, la combustion du charbon à la surface du bain, un culot de plomb de 41 grammes a donné un bouton précieux renfermant aussi 0gr,021 d'or.

Dans une quatrième expérience, l'argent nécessaire pour l'inquartation de l'or a été ajouté au minerai brut, avant grillage, sous forme de sulfure d'argent.

Lit de fusion :

Minerai grillé	90	grammes.
Litharge	200	—
Carbonate de soude	90	—
Borax	90	—
Charbon	2	—

Le rendement en or a été de 0gr,0215, soit par tonne de minerai grillé 377 grammes.

Il semble, d'après cela, qu'il scit avantageux d'ajouter de l'argent avant la fusion plombeuse (méthode préconisée par un essayeur de la Banque de France).

Quant au reste, le poids du culot de plomb peut varier dans des limites très étendues sans qu'il en résulte des différences appréciables dans le dosage de l'or. Dans les quatre expériences ci-dessus relatées, le culot de plomb a présenté successivement les poids suivants :

53, 17, 41 et 33 grammes.

8° *Mispickel.* — Essai d'un échantillon de mispickel provenant des travaux de recherche de Tempel (galerie Villié), à Bonnac (Cantal), présenté par M. Rickard, ingénieur à Massiac.

Aspect de l'échantillon : mispickel massif avec une très petite quantité de quartz cristallisé :

Teneur en quartz de la matière soumise à l'essai	3	p. 100.
Résidu de grillage	51,5	p. 100.

Le minerai renferme seulement 24 grammes d'or par tonne de mispickel pur, et quelques grammes d'argent.

9° *Mispickel.* — Essai d'un échantillon de mispickel aurifère provenant des travaux de recherche de Bonnac, présenté par M. Seignobosc, à Massiac.

Aspect de l'échantillon : mispickel avec gangue quartzeuse.

Après enrichissement par lavage, le minerai renferme encore

19 p. 100 de quartz, et laisse, par grillage, un résidu de 58,50 p. 100 :

Le minerai pur contient . . . . . 136 gr. d'or par tonne,
et. . . . . 18 gr. d'argent.

10° *Boues de lavage.* — Essai de boues de lavage obtenues dans l'enrichissement des minerais aurifères de Bonnac.

Des eaux qui avaient servi au lavage des minerais aurifères de Bonnac ayant été abandonnées au repos, ont laissé déposer une boue noirâtre qui contenait 34,5 p. 100 de gangue quartzeuse et qui laissait, après grillage, un résidu de 66 p. 100.

Essayée pour or, cette boue s'est trouvée contenir 181 grammes de métal précieux par tonne de mispickel (supposé dépourvu de gangue terreuse). Ce résultat, presque identique à celui qu'avaient fourni les minerais lavés, permet de conclure que l'or se trouve très intimement mélangé avec le mispickel, et qu'il n'y a pas au lavage de perte sensible de métal précieux.

III. — LABORATOIRE DE MÉZIÈRES.

Travaux de M. HENRIOT, ingénieur des mines. (EXTRAIT.)

1° à 31° *Phosphates de chaux.* — Nodules recueillis dans des tournées sur le carreau des principaux chantiers d'extraction.

Les 31 échantillons ainsi recueillis ont été traités, d'une part par la méthode de l'analyse commerciale, d'autre part par la méthode de Boussingault, qui permet de compter sur une approximation de 1/4 à 1/2 p. 100. La comparaison des chiffres obtenus par l'une et par l'autre met en évidence les erreurs auxquelles peut conduire la première et qui atteignent parfois jusqu'à 30 p. 100.

NUMÉROS D'ORDRE	COMMUNES	LIEUX DITS	MÉTHODE COMMERCIALE Phosphate de chaux	MÉTHODE EXACTE Acide phosphorique	MÉTHODE EXACTE Phosphate de chaux correspondant
1	Triaucourt.	Le Pré-la-Carte	49,80	19,05	41,59
2	Idem	Les Ecussons	47,00	17,53	38,27
3	Idem	Clossa (1re couche).	45,60	17,03	37,17
4	Idem	Clossa (2e couche).	45,30	17,53	38,28
5	Idem	Clossa (3e couche).	41,90	15,82	34,55
6	Lavoye.	L'Etang.	53,80	20,19	44,08
7	Idem	L'Etang.	49,80	19,05	41,59
8	Rarécourt	? (M. Rouche)	52,00	17,72	38,69
9	Idem	? (M. Rouche)	46,50	19,30	42,15
10	Waly.	? (M. Rouche)	46,50	17,91	39,11
11	Idem	? (M. Bertrand)	51,20	17,22	37,59
12	Villotte-dt-Louppy.	Bois-des-Argonnelles.	53,80	20,07	43,82
13	Idem	Beau-Bois.	49,20	18,23	39,80
14	Laheycourt	? (M. Pillet)	51,30	18,67	40,76
15	Clermont-en-Arg.	La Jacoparte.	45,20	17,28	37,72
16	Auzéville.	La Fosse-à-Eau	46,30	17,60	38,42
17	Rarécourt	La Tuilerie.	57,70	21,65	47,26
18	Aubréville	Forêt-de-Hesse.	41,30	16,96	37,03
19	Idem	Ferme-de-Brigiamme.	43,80	18,55	40,49
20	Neuvilly	Les Hauts-Houyaux.	41,20	17,85	38,97
21	Idem	Champ-Charbonnier	43,60	18,23	39,79
22	Dombasle	Bois-Communaux.	45,30	19,18	41,87
23	Bethelainville . . .	Forêt-Communale.	50,30	19,81	43,25
24	Varennes.	La Violette (Dupont et Fould) . . .	43,80	17,91	39,10
25	Idem	La Violette (Bertrand et Jacquet). .	44,20	17,66	38,55
26	Idem	La Tuilerie.	40,30	15,89	34,68
27	Montblainville. . .	Taille-Morin.	41,10	16,77	36,62
28	Montzéville	Le Clair-Chêne	41,80	16,45	35,93
29	Cheppy.	Petit-Doucemont (Dupont et Fould).	41,00	16,46	35,93
30	Idem	Petit-Doucemont (Desailly)	41,10	16,46	35,93
31	Idem	La Garennes.	41,50	16,59	36,20

IV. — LABORATOIRE DE L'ÉCOLE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE.

Travaux exécutés sous la direction de M. LE VERRIER, ingénieur des mines, (EXTRAIT.)

§ 1. — ROCHES DIVERSES.

a Basalte de Vals (Ardèche).

a' Basalte altéré de Vals (Ardèche).

b Roc de l'Escarpelle.

c Roche du bassin houiller de Saint-Étienne. Cette roche, qui se rencontre dans plusieurs mines du bassin de Saint-Étienne, paraît composée principalement de pholérite mélangé d'argile et de sable siliceux.

d Quartz de Saint-Didier-la-Seauve (Loire). Le fer et le cuivre y sont à l'état de pyrite.
e Calcaire de Marcilly (Loire). Ce calcaire provient d'un dépôt filonien dans les fentes d'une butte de basalte, au nord de Marcoux (Loire).
f Kersantite de Sail (Loire).
g Trachyte de Vialard.
h Trachyte de Roche-Tourte.
k Phonolithe du Bachat.
l Gore blanc du puits de Patroa.
m Gore blanc de Saint-Priest.
n Gore blanc de Rive-de-Gier.
o Gore blanc de la huitième couche. (Puits de la Chaux.)
p Gore blanc. (Couche des trois gores. — Montrambert.)

	a	*a'*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Acide carbonique	»	»	»	»	»	46,80	»
Silice	46,70	49,30	63,90	52,54	95,0	1,45	70,24
Soufre	»	»	»	»	1,6	»	»
Alumine	17,91	16,54	22,80	31,34	0,6	5,35	23,50
Fer (sesquioxyde)	15,89	15,90			1,0		
Cuivre	»	»	»	»	0,8	»	»
Chaux	7,49	8,54	1,05	4,13	0,4	29,10	3,44
Magnésie	0,38	6,61	0,44	»	»	15,26	0,37
Soude	»	1,06	0,44	»	»	»	2,25
Potasse	3,60	2,81	2,85	»	traces	»	traces
Perte au feu en creuset fermé	»	»	»	12,01	»	»	»
Phosphore	»	»	»	»	»	»	»
Perte au feu par incinération	0,50	3,70	8,31	12,016	0,80	Eau 1,6	1,70

	g	*h*	*k*	*l*	*m*	*n*	*o*	*p*
Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»	»
Silice	64,44	64,34	60,16	59,30	79,10	69,50	54,92	70,40
Soufre	»	»	»	»	»	»	»	»
Alumine	24,33	27,54	28,84	19,30	8,00	19,20	25,01	14,00
Fer (sesquioxyde)				»	»	»	»	2,00
Cuivre	»	»	»	»	»	»	»	»
Chaux	3,87	2,45	4,72	1,47	traces	0,60	1,36	2,00
Magnésie		0,72		0,92	»	traces	»	»
Soude	3,66	2,48	3,92	0,42	1,12	0,35	»	»
Potasse	3,52	2,35	2,70	3,52	4,78	2,90	3,60	3,50
Perte au feu en cr. fermé	»	»	»	»	»	»	»	»
Phosphore	»	0,06	traces	»	»	»	»	»
Perte au feu par incinér.	1,60	1,40	1,60	»	»	»	»	»

§ 2. — EAUX MINÉRALES.

Eaux de Vals	Source Charmeuse	V^1
	— Lyonnaise	V^2
	— Saint-Louis	V^3
	— Désirée	V^4
	— des Convalescents	V^5
	— Dominique	V^6
	— Rigolette	V^7
	— Dubois	V^8

Eaux de Condillac	N° 1	C^1
	N° 2	C^2
Eaux de Saint-Galmier	Source Badoit	G^1
	— Rémy	G^2
	— Noël	G^3
	— Romaine	G^4
Eau de Job (Puy-de-Dôme)		J
Eau de Sail-sous-Couzan (Loire)		S

Les résultats ci-dessous sont rapportés à 1 litre.

	V^1	V^2	V^3	V^4	V^5	V^6	V^7	V^8
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Résidu	3,6800	0,8500	1,4100	5,8620	2,4500	0,3400	5,9600	2,2150
Acide carbonique des carbonates neutres	1,4960	0,2900	0,1950	2,2600	0,8450	»	2,3000	0,0600
Acide chlorhydrique	0,0750	0,0175	0,0175	0,1145	0,0480	0,0085	0,1150	0,0050
Acide sulfurique	0,0730	0,0153	0,4420	0,0316	0,1250	0,1485	0,0490	0,0115
Alumine	0,0070	0,0138	»	0,0680	0,0120	0,0280	0,0060	0,0030
Sesquioxyde de fer		0,0112	0,1050	0,0030	0,0160	0,0214	0,0060	0,0160
Chaux	0,0500	0,0790	0,1310	0,1100	0,0685	0,0620	0,1080	0,0300
Magnésie	0,0360	0,0500	»	0,0410	0,0327	»	0,0800	0,0213
Soude	1,7850	0,2700	0,4800	3,1400	1,2550	0,0400	3,2250	0,0430
Potasse	traces	0,0270						
Lithine (*)	»	0,0070	»	»	»	»	»	»
Arsenic	»	»	»	»	»	0,00005	»	»
Matières insolubles du résidu	0,0760	0,0700	0,0410	0,1070	0,0555	0,0360	0,0960	0,0250
Acide carbonique libre ou des bicarbonates (**)	1,1540	0,8000	0,6400	0,7700	0,5250	0,5050	0,9600	»

	C^1	C^2	G^1	G^2	G^3	G^4	J	S
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Résidu	2,2410	1,2630	2,2040	2,0530	1,6850	1,8400	0,3075	2,5025
Acide carbonique des carbonates neutres	0,8989	0,5169	1,0120	0,8000	0,7260	0,7065	0,1490	1,0980
Acide chlorhydrique	0,0076	0,0280	0,1115	0,1170	0,0765	0,0800	traces	0,0311
Acide sulfurique	0,0330	0,0096	0,0280	0,0350	0,0310	0,0285	traces	0,0225
Alumine	0,0698	0,0304	»	»	»	0,0200	0,0035	0,0167
Sesquioxyde de fer	traces		»	»	»	0,0037		
Chaux	0,7365	0,3704	0,5179	0,4229	»	0,4600	0,1070	0,1518
Magnésie	0,0910	0,0278				0,1090	»	0,0862
Soude	0,3439	0,2560	0,0550	0,0170	0,5350	0,3610	0,0841	1,2400
Potasse	»	»				0,0340	»	0,0250
Lithine (*)	»	»	»	»	»	0,0120	»	»
Arsenic	»	»	»	»	»	»	»	»
Matières insolubles du résidu	0,0335	0,0216	»	»	»	»	0,0346	0,0125
Acide carbonique libre ou des bicarbonates (**)	1,4383	0,9828	0,9720	0,7030	0,9120	1,1770	0,6924	1,1540

(*) La lithine n'a été recherchée que dans les deux eaux où elle est indiquée.

(**) Les chiffres de cette ligne ne sont qu'approximatifs, car la teneur en acide libre varie beaucoup avec les soins apportés au bouchage et les conditions de conservation des bouteilles. En général les eaux les plus riches en carbonates alcalins sont celles qui conservent le mieux leur gaz (au moins si l'on compare entre elles les sources d'un même groupe). Les eaux pauvres en principes minéraux peuvent être très gazeuses, mais elles perdent assez rapidement l'acide carbonique, une fois qu'elles sont débouchées.

§ 3. — DIVERS.

1° *Laitiers.* — Laitiers provenant de l'épuration des fontes sulfureuses au cubilot (système Rollet).

Silice	13,60
Alumine	3,12
Protoxyde de fer	2,938
Manganèse	3,11
Fluorure de calcium	45,76
Chaux	24,12
Sulfure de calcium	4,25
Acide sulfurique	0,50
Magnésie	2,62
Acide phosphorique	0,409

2° *Scories.* — Scories de fours à réchauffer.

Silice	26,92
Alumine	12,90
Chaux	0,50
Phosphore	traces
Protoxyde de fer	52,20
Sesquioxyde de fer	8,55

VI. — LABORATOIRE DE TROYES.

Travaux de M. BRACONNIER, ingénieur des mines. (EXTRAIT.)

1° à 9° *Calcaires et marnes.* — Échantillons remis par M. Bizot de Charmois, commandant du génie à Troyes, comme provenant d'une carrière de pierre à chaux hydraulique de Clairvaux (Aube).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Epaisseur du banc	2,35	0,95	0,70	1,75	1,20	0,95	1,30	0,75	0,65
Humidité	3,00	0,60	3,30	2,00	1,30	2,90	1,35	2,85	1,55
Eau combinée et matières organiques	2,55	2,32	3,59	3,55	8,99	1,28	0,40	1,76	1,13
Silice	13,50	3,15	14,20	13,85	5,75	9,15	12,35	9,00	7,75
Alumine	7,60	2,50	7,68	7,65	3,75	4,68	2,58	5,99	3,35
Peroxyde de fer	0,50	0,12	1,19	1,15	0,51	0,52	0,59	0,73	0,46
Sulfure de fer	0,09	0,06	0,39	0,30	0,09	0,15	0,30	0,43	0,37
Sulfate de chaux	0,85	0,75	0,34	0,61	0,99	0,80	0,82	0,53	0,63
Carbonate de chaux	71,51	89,98	68,14	70,18	77,66	79,05	80,89	77,73	83,55
— de magnésie	0,34	0,32	1,02	0,64	0,76	1,32	0,62	0,78	1,06
Perte	0,03	0,10	0,15	0,07	0,20	0,15	0,10	0,20	0,15
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Indice d'hydraulicité	0,52	0,11	0,57	0,54	0,21	0,31	0,32	0,34	0,23

10° *Eau.* — Échantillon d'eau remis par M. Dutelle, 6, rue des Jardins, à Troyes, comme provenant d'un puits de sa maison.

Matières minérales en suspension, par litre	0gr,014
Matières organiques en suspension —	0 ,018
Silice et alumine en dissolution —	0 ,004
Alumine et oxyde de fer — —	0 ,009
Carbonate de chaux — —	0 ,270
Sulfate de chaux — —	0 ,036
Carbonate de magnésie — —	0 ,009
Chlorure de sodium — —	0 ,077
Résidu fixe de l'eau filtrée —	0 ,445

11° et 12° *Cendres.* — Échantillons de cendres de commerce remis par la sucrerie de Saint-Julien.

	a	*b*
Humidité	2,85	0,39
Acide carbonique	22,19	18,01
Acide sulfurique	2,37	0,86
Acide phosphorique	1,40	2,24
Soufre	traces	traces
Chlore	0,40	0,07
Silice	10,02	8,36
Alumine	8,57	9,15
Peroxyde de fer	1,03	2,21
Chaux	32,98	41,80
Magnésie	0,83	1,13
Potasse	6,98	4,51
Soude	4,17	3,20
Oxyde de manganèse intermédiaire	»	6,22
Peroxyde de manganèse	»	0,38
Charbon et matières non dosées	7,19	0,38
Total	100,00	100,00

VI. — LABORATOIRE D'ALGER.

Travaux de M. TINGRY, garde-mines. (Extrait.)

EAUX.

1. Eau de l'Oued-Dhamous, déposée par le docteur Bertherand. (Colonisation.)
2. Hameau du Pont-du-Caïd. Eau remise par M. l'Ingénieur en chef des ponts et chaussées. (Colonisation.)
   a. Puits du lavoir.
   b. Puits de l'abreuvoir.

3. Asile des aliénés de la Bouzareah. Eau remise par M. le préfet d'Alger.
4. Eau de la gare d'Alger, pour alimentation des machines, remise par la Compagnie P.-L.-M.
5. Eaux déposées par la commune de Tizi-Ouzou, à l'appui d'un projet d'alimentation de cette ville :
   a. Eau de l'Oued-Sebaou.
   b. Eau de l'Oued-Agnemoun.
6. Eaux déposées par M. Mermet à l'appui d'un projet d'alimentation du village de Courbet et de ses annexes :
   a. Eau de Courbet.
   b. Eau de Zaatra.
   c. Eau de la conduite projetée.
7. El Adjeba; eaux diverses remises par la compagnie de l'Estalgérien :
   a. Eau de la grue hydraulique.
   b. Eau du puits filtrant.
   c. Eau du sondage près de l'Oued-Eddous.
   d. Eau du sondage en pleine berge, rive gauche.
   e. Eau de la propriété Collin.
   f. Eau du sondage en pleine berge de l'Oued-Sahel.

	1	2		3	4	5		6			7					
		a	*b*			*a*	*b*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Éléments trouvés.																
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Acide carbonique	0,504	0,030	0,084	0,091	0,095	0,214	0,490	0,262	0,321	0,366	0,105	0,109	0,079	0,086	0,096	0,105
Acide sulfurique	0,215	0,630	0,630	0,116	0,058	0,099	0,290	0,872	0,364	0,316	0,084	0,063	0,027	0,021	0,009	0,054
Acide chlorhydrique	0,280	0,405	0,385	0,228	0,217	0,093	0,223	0,421	0,435	0,460	0,145	0,127	0,070	0,058	0,086	0,121
Chaux	0,650	0,300	0,290	0,168	0,117	0,206	0,482	0,496	0,620	0,427	0,142	0,134	0,079	0,058	0,076	0,137
Magnésie	0,145	0,125	0,110	0,037	0,043	0,086	0,204	0,313	0,117	0,138	0,038	0,027	0,024	0,027	0,040	0,034
Soude	0,171	0,350	0,442	0,170	0,178	0,095	0,252	0,368	0,240	0,465	0,120	0,122	0,059	0,085	0,073	0,071
Alumine et oxyde de fer	0,005	0,029	0,040	0,018	0,005	0,017	0,021	0,012	0,019	0,019	0,013	0,007	0,004	0,012	0,007	0,024
Silice	0,003	0,011	0,009	0,006	0,017	0,009	0,011	0,015	0,010	0,010	0,007	0,016	traces	traces	0,003	0,017
Matières organiques	0,002	»	»	»	»	»	0,027	traces	fortes traces	fortes traces	»	»	»	»	»	fortes traces
Poids des sels trouvé directement	1,935	1,840	1,920	0,800	0,700	0,810	1,940	2,660	2,070	2,100	0,620	0,602	0,325	0,340	0,375	0,559
Composition probable des sels.																
Carbonate de chaux	1,146	0,066	0,190	0,208	0,191	0,370	0,861	0,595	0,728	0,762	0,239	0,238	0,142	0,104	0,136	0,211
Carbonate de magnésie	»	»	»	»	»	0,098	0,209	»	»	0,059	»	0,010	0,022	0,058	0,074	»
Carbonate de soude	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,033	»	»
Sulfate de chaux	0,018	0,638	0,447	0,125	0,033	»	»	0,394	0,505	»	0,020	»	»	»	»	0,046
Sulfate de magnésie	0,307	0,375	0,330	0,064	0,087	0,118	0,314	0,339	0,100	0,330	0,108	0,067	0,041	»	0,014	0,040
Sulfate de soude	»	0,009	0,261	»	»	0,036	0,143	0,025	»	0,170	»	0,033	»	0,037	»	»
Chlorure de sodium	0,324	0,650	0,617	0,321	0,336	0,149	0,357	0,675	0,453	0,737	0,226	0,203	0,112	0,093	0,138	0,134
Chlorure de magnésium	0,102	»	»	0,037	0,010	»	»	»	0,198	»	0,005	»	»	»	»	0,050
Alumine et oxyde de fer	0,005	0,029	0,040	0,018	0,005	0,017	0,021	0,012	0,019	0,019	0,013	0,007	0,004	0,012	0,007	0,017
Silice	0,003	0,011	0,009	0,006	0,017	0,009	0,011	0,015	0,010	0,010	0,007	0,016	traces	traces	0,003	0,017
Matières organiques	0,002	»	»	»	»	»	0,027	traces	fortes traces	fortes traces	»	»	»	»	»	fortes traces
Pertes	0,028	0,062	0,026	0,021	0,021	0,013	0,003	0,005	0,057	0,013	0,002	0,028	0,004	0,003	0,003	0,037
Totaux	1,935	1,840	1,920	0,800	0,700	0,810	1,940	2,660	2,070	2,100	0,620	0,602	0,325	0,340	0,375	0,559

VII. — LABORATOIRE DE CONSTANTINE.

Travaux de M. SERGÈRE, garde-mines. (EXTRAIT.)

MINERAIS.

1° *Minerais d'antimoine.* — Échantillons remis par M. Germon et provenant des recherches de Sanza :

a. Terres fines venant des travaux;

b. Mêmes terres soumises à la lévigation, puis desséchées à 100°;

c. Minerai tout-venant; masses fibro-radiées, où on distingue par endroits le pseudomorphisme de l'oxyde d'antimoine;

d. Minerai provenant d'un lot de quatre sacs, pilé et passé au crible pour servir aux essais de fusion au réverbère.

Dosé p. 100 :

	a	*b*	*c*	*d*
Antimoine	7,00	31,22	49,26	52,26
Arsenic	traces	traces	traces	traces

2° *Cuivre gris.* — Échantillons remis par M. l'ingénieur Jacob et provenant de Teliouïne. Ils sont constitués par du cuivre gris avec points de cuivre carbonaté vert :

a. Échantillon du niveau Archtill n° 1;

b. Échantillon du niveau Archtill n° 2;

c. Échantillon du niveau Isouback.

Dosé :

	a	*b*	*c*
Cuivre p. 100	28,34	25,63	22,23
Argent à la tonne de minerai	2k,950	3k,780	2k,080

3° *Galène.* — Échantillon de minerai provenant de Collo, et remis par M. Legris.

L'échantillon est formé de galène mélangée de pyrite cuivreuse avec gangue argileuse.

Dosé :

Plomb p. 100	46,20
Argent à la tonne de minerai	660 grammes.

4° *Galène.* — Minerai provenant d'El Miliah, remis par M. Vaxelaire.

L'échantillon consiste en galène, associée à un peu de cuivre et à des traces de blende.

Dosé :

Plomb p. 100	22,35
Argent à la tonne de minerai	186 grammes.

5° *Minerais de plomb.* — Échantillons provenant de Bir Beni Salah, remis par M. Terraillon.

Ce sont des sulfures complexes enchâssées dans une gangue argileuse friable. On distingue, sur certains points, de la galène avec teinte violacée indiquant son mélange avec la blende, et sur d'autre, de la bournonite bien caractérisée, avec passages intermédiaires.

Dosé sur trois échantillons :

	a	*b*	*c*
Plomb p. 100	33,60	28,40	23,60
Argent à la tonne de minerai	203 gr.	401 gr.	302 gr.

Les coupelles sont encrassées par de l'oxyde d'antimoine.

6° *Pyrite cuivreuse.* — Provenant d'Aïn Barbar et remise par M. Ferry. Échantillons en poudre où on distingue à la loupe de petits cristaux. Reconnu qualitativement la présence du zinc, du cuivre et du fer, l'absence de l'antimoine et de l'arsenic.

Dosé p. 100 :

Silice et silicates	33,91
Zinc	1,20
Cuivre	17,22
Fer	21,31
Soufre	24,03
Plomb	traces
Eau hygrométrique	1,09

7° *Cinabre.* — Essai pour mercure de deux échantillons de cinabre provenant de Taghit. Le premier échantillon est mélangé de galène, le deuxième n'en contient pas de trace visible.

Mercure dosé p. 100 :

Échantillon n° 1	3,06
Échantillon n° 2	12,24

8° *Cinabre.* — Trois échantillons provenant de Bir Beni Selah,

remis par M. Terraillon. La masse générale minéralisée paraît être une bournonite dans laquelle le cinabre est irrégulièrement semé par mouches.

Mercure dosé p. 100 :

Échantillon n° 1	3,04
Échantillon n° 2	2,33
Échantillon n° 3	1,99

9° *Cinabre.* — Deux échantillons provenant de Bir Beni Salah et remis par M. Jacob. Ils sont constitués par du cinabre et de l'antimoniosulfure de plomb.

Mercure dosé p. 100 :

Échantillon n° 1	8,
Échantillon n° 2	10,12

VIII. — LABORATOIRE D'ORAN.

Travaux de M. PONCELET, garde-mines. (EXTRAIT.)

1° *Soufre.* — Échantillon de soufre remis par le sieur Siano et provenant de Bou Halloufa (Dahra).

Le produit est en poudre fine de couleur légèrement blanchâtre.

Dosé :

Soufre	30,80 p. 100.
Matière inerte	10,00 —

2° *Soufre.* — Échantillon de soufre natif provenant de la tribu des Haïtia.

L'échantillon est gris jaunâtre, compact. Une prise d'essai traitée par le sulfure de carbone se dissout presque complètement.

Dosé :

Soufre	98,00 p. 100.
Matière inerte	2,00 —

3° à 6° *Roches phosphatées.* — Quatre échantillons de roches phosphatées, remis par M. Bastide et provenant de la tribu des Djebala.

Dosé p. 100 :

	a	*b*	*c*	*d*
Acide phosphorique.	3,25	3,50	4,33	1,75

7° et 8° *Eaux.* — Analyse des eaux de Mella Kou : *a*, eau de la source Mella Kou; *b*, eau de l'Oued.

Trouvé par litre :

	a	*b*
Degré hydrotimétrique.	120°	108°
Résidu fixe.	2g,390	2g,150
Chlorure de sodium.	0 ,071	0 ,089
Acide carbonique	0 ,220	0 ,216
Acide sulfurique.	1 ,149	1 ,034
Chaux.	0 ,784	0 ,706
Magnésie	0 ,172	0 ,155
Matières organiques.	fortes traces.	très fortes tr.

D'où la composition probable :

Chlorure de sodium.	0g,071	0g,089
Sulfate de magnésie	0 ,516	0 ,465
Sulfate de chaux	1 ,368	1 ,230
Carbonate de chaux.	0 ,398	0 ,357
Acide carbonique libre ou combiné en bicarbonate.	0 ,045	0 ,059
	2g,398	2g,200

Ces eaux paraissent impropres à la consommation et aux usages domestiques.

BULLETIN

STATISTIQUE DE L'INDUSTRIE MINÉRALE DE LA BELGIQUE POUR L'ANNÉE 1886.

Le Ministère de l'agriculture, de l'industrie et des travaux publics de Belgique vient de faire paraître en brochure un ouvrage important de M. Harzé, Directeur des Mines, relatif à l'industrie minérale. C'est la statistique des mines, minières, carrières, usines métallurgiques et appareils à vapeur de Belgique pour l'année 1886; à cette statistique, M. Harzé a joint des tableaux comparatifs indiquant la situation des années antérieures à côté de celle de 1886.

Un tableau donne la production des charbonnages, le nombre des mines en gain, le salaire des ouvriers, le prix de vente de la tonne, les dépenses en travaux d'avenir et de préparation pour chaque année depuis 1861. En voici le résumé.

Production des charbonnages. — Elle est de 10.057.163 tonnes de houille en 1861. Elle descend à 9.935.645 tonnes l'année suivante, remonte à 10.345.350 tonnes en 1863, puis ne cesse guère d'aller croissant. En 1872, elle atteint les quinze millions. Elle oscille entre ce chiffre et treize millions jusqu'en 1880. Elle arrive alors à 16.873.951 tonnes. Depuis, elle n'a pas diminué, et en 1886 elle a même été de 17.285.543 tonnes. Mais l'augmentation de la production est loin d'être en rapport avec celle des bénéfices.

En 1861, 109 mines sont en gain et 81 en perte; le bénéfice général total est de 9.776.000 francs; la tonne se vend 10f,94.

En 1872, il n'y a plus que 32 mines en perte; le bénéfice général est de 35.529.000 francs. La tonne vaut 13f,32.

En 1873, il y a 142 mines en gain et 35 en perte; le bénéfice général est de 93.495.000 francs, la tonne est à 21f,40.

En mettant à côté de ces derniers chiffres ceux de l'année 1886, il sera facile de constater la chute importante qu'a subie la fortune de l'industrie houillère.

En 1886, il y avait 77 mines en gain sur 144; 33 mines ont donc été abandonnées depuis 1873; le bénéfice général était de 5.151.000 fr., c'est-à-dire inférieur à celui de 1861. La tonne se payait 8f,251

L'année 1873 marque le plus haut sommet de l'industrie charbonnière belge. Elle dépasse de loin toutes les autres. Le bénéfice général a, comme on l'indique précédemment, haussé de près de 58 millions. Mais en un an aussi il se voit réduit de 70 millions. En effet, en 1874, il n'est plus que de 22.962.000 francs.

La décroissance fut très rapide. En 1875, le bénéfice était descendu à 12.896.000 francs; en 1876, il arrivait à 3.758.000 francs. L'année la plus mauvaise fut 1880, où le bénéfice n'atteignit que 174.000 francs.

Depuis, les bénéfices ont subi une augmentation; en 1885, le bénéfice général était revenu à 6.937.000 francs. Le mouvement progressif s'est arrêté en 1886, puisque cette année n'a donné qu'un gain de 5.151.000 francs.

La tonne de charbon n'a jamais été à si bon compte; même en 1880 son prix était supérieur; la tonne valait alors 10f,06. Les seules années qui, depuis 1830, ont été marquées par un prix de vente inférieur sont les quatre de la période 1849 à 1852.

Aussi les capitaux hésitent de plus en plus à s'aventurer dans l'industrie houillère. Un signe évident, c'est la restriction des dépenses faites pour travaux d'avenir et de grande préparation. Le total de ces dépenses est de 9.972.000 francs. De 1877 à 1881, ces dépenses varièrent entre 20 et 16 millions, quoique les années de cette période eussent donné moins de bénéfices que l'année 1886.

Mais l'espoir d'une reprise, semble-t-il, reste encore grand. Il faut mettre aussi, il est vrai, parmi les causes de l'affaiblissement de la confiance dans l'industrie houillère, le mouvement socialiste qui la menace particulièrement.

Ouvriers des charbonnages et leurs salaires. — Les charbonnages ont occupé, en 1886, 100.282 travailleurs, 2.813 de moins que pendant l'année 1885. Ces 100.282 ouvriers se subdivisent comme suit :

Travaux à l'intérieur : 62.911 hommes, 3.511 femmes; 8.048 garçons et 1.133 filles au-dessous de 16 ans.

Travaux à la surface : 16.381 hommes, 3.609 femmes; 2.435 garçons et 2.254 filles au-dessous de 16 ans.

Il y a eu de 1883 à 1886 une diminution de 56 p. 100 du nombre proportionnel des filles et 10 p. 100 de celui des garçons, parmi les ouvriers employés au fond. Le nombre proportionnel

des femmes a fléchi de 20 p. 100. Pour les travaux à la surface, le nombre proportionnel des femmes (adultes et filles réunies) tend aussi à se restreindre, mais d'une manière peu sensible.

Il a été payé en salaire aux 100.282 ouvriers de l'industrie houillère la somme de 78.564.000 francs. D'où un salaire moyen annuel par ouvrier de 783 francs. Ce salaire est inférieur à celui de l'année précédente de 29 francs.

En réalité, si l'on considère la diminution de la proportion des demi-travailleurs dans le personnel ouvrier (femmes, garçons, filles, vieillards), durant ces dernières années, la baisse du salaire est même un peu plus accentuée que ne l'indiquent les chiffres de la statistique. Comme précédemment, c'est dans la province de Liège (887 francs) et le Centre (815 francs) que le salaire est le plus élevé. C'est au Couchant de Mons (712 francs) et dans la province de Namur (686 francs) que le travail du houilleur est le moins rémunéré.

On peut évaluer à $1^f,70$, $1^f,45$ et $1^f,25$ les salaires journaliers respectifs dés femmes, des garçons et des filles du personnel du fond; ce qui établit, pour l'ouvrier mineur au-dessus de 16 ans, un salaire de $3^f,23$.

En répartissant le salaire annuel sur le nombre fictif de 300 jours de travail, le prix moyen de la journée de cet ouvrier se réduirait à $3^f,07$.

Il est bon de noter que le salaire annuel moyen de l'ouvrier, tout bas qu'il est, est supérieur à celui qui a été payé jusqu'en 1865 où le salaire atteignit 784 francs. De 1872 à 1877 inclusivement, il varia de 1.047 à 1.031 francs; c'est en 1873 qu'il fut le plus élevé, 1.353 francs. En 1878, il retomba à 835 francs, et depuis, jusqu'en 1886, il ne baissa que deux fois, et légèrement; en 1880, il dépassa 900 francs; en 1883, il remonta à 1.006 francs, l'année suivante, on l'a vu à 914 francs.

Mines métalliques et minières. — Le déclin des mines métalliques et des minières belges s'accentue de plus en plus. Les rares exploitations en activité n'occupent guère que 15.000 ouvriers et n'arrivent qu'à une valeur de production de près de 2.000.000 francs. Il y a 25 ans (en 1861) le nombre d'ouvriers employés était de 11.456 et la valeur produite de 15.481.000 francs.

On espère que l'achèvement prochain du chemin de fer de l'Amblève donnera quelque vitalité aux exploitations des gîtes ferro-manganésifères de la Lionne.

Les carrières aussi sont loin d'être en progrès. En 1881, elles rapportaient 38.818.000 francs; en 1882, 42.089.000 francs, et en 1883, 43.089.000 francs. En trois ans, ce rendement s'est trouvé réduit à 32.307.000 francs, chiffre de 1886.

La découverte des gîtes de phosphate de chaux fit naître de grandes espérances. Elles se sont réalisées en partie. La production de cette industrie extractive nouvelle a, en effet, suivi une extraordinaire progression.

En 1877, elle était de 3.910 tonnes; depuis, la croissance a été constante, et en 1885 elle s'élevait à 162.250 tonnes. Il y a eu, en 1886, une légère diminution; la production a été de 145.520 tonnes.

Les variations dans le prix de la tonne ont, naturellement, été un peu en raison inverse de celles du chiffre d'extraction : en 1877, la tonne se vendait 34f,68; en 1885, elle était descendue à 19f,50. La faiblesse relative de la production en 1886 n'a pas eu pour compensation une majoration du prix de la tonne, qui, cette année-là, s'est vendue 17f,49.

Industrie métallurgique. — Les hauts fourneaux étaient, en 1886, au nombre de 57, dont 27 inactifs. Les usines où la fonte est convertie en métal brut et le métal brut transformé en produits finis étaient au nombre de 26, dont 9 environ en non-activité.

La valeur de la production des hauts fourneaux et des usines qui s'y rattachent se chiffre par une somme de 28.428.000 francs, le nombre des tonnes de cette production par 701.277. En 1885, elle avait été de 712.887 tonnes, d'une valeur globale de 32.754.000 francs.

Les fabriques de fer et usines à ouvrer le fer ont donné 470.255 tonnes d'une valeur totale de 56.227.000 francs. En 1885, la production en fers finis avait été de 471.040 tonnes, valant ensemble 67.937.000 francs.

Un tableau montre que, depuis 1882, les prix marchands des produits de fabriques et usines à fer ont baissé de 28 p. 100.

Les aciéries et usines à ouvrer l'acier ont donné 155.012 tonnes de lingots fondus, équivalant à 10.831.000 francs, et 137.771 tonnes de produits finis représentant une valeur totale de 16.012.000 fr.

L'année précédente, le rendement avait été de 155.012 tonnes de lingots fondus évalués à 11.341.000 francs, et la fabrication des produits finis s'était chiffrée à 153.999 tonnes d'une valeur globale de 11.341.000 francs. La baisse dans les prix des aciers

a été, depuis 1882, de près de 40 p. 100 pour les lingots fondus et de 29 p. 100 pour les produits finis.

Les fonderies de minerais de zinc, qui sont au nombre de 10, ont fourni 79.246 tonnes, d'une valeur totale de 26.912.000 francs. Les fabriques de plomb ont livré du plomb brut pour 2.886.000 francs, et 14.557 kilogrammes d'argent d'une valeur de 2.455 francs.

Les fabriques de zinc, de plomb et d'argent ont été, en 1886, légèrement en hausse quant à la production et à la valeur marchande de celle-ci.

Ouvriers occupés dans les diverses industries métallurgiques et leurs salaires moyens.

Hauts fourneaux.	2.501	ouvriers;	salaire :	2f,63
Fabriques et usines à fer.	15.208	—	—	2,76
Aciéries	2.247	—	—	3,30
Fabriques de zinc.	3.605	—	—	3,39
Fabriques de plomb et d'argent. . . .	400	—	—	2,72

Le nombre des moteurs à vapeur était, en 1886, de 16.080, avec une force nominale de 793.924 chevaux; les moteurs étaient alimentés, ainsi que divers appareils de fabrication, par 16.951 générateurs.

Accidents survenus dans les charbonnages. — Le dernier tableau statistique de la brochure de M. Harzé concerne les accidents survenus dans les houillères en 1886.

174 accidents se sont produits à l'intérieur; ils ont causé la mort de 127 personnes; 74 ont été blessées.

Les accidents à l'extérieur ont été au nombre de 9 seulement; ils ont tué 6 personnes et en ont contusionné 3.

Parmi les accidents de houillère, il y en a eu 6 occasionnés par le grisou : ils ont fait 19 victimes, dont 9 morts.

Les caisses communes de prévoyance en faveur des ouvriers mineurs et les caisses particulières de secours avaient, en 1886, une recette de 1.616.421f,07; leurs dépenses se sont élevées à 1.848.371f,92.

Les dépenses ont donc dépassé les recettes d'une somme de 231.950f,05 et le fond de réserve s'est réduit à 6.085.248f,94. La réduction eût paru encore plus forte sans l'évaluation, au cours du jour, des rentes belges formant l'avoir de la caisse du Centre, valeurs auparavant comptées aux prix d'acquisition. Il est à remarquer que, pour faire face au déficit autrement que par des

diminutions de pensions, la caisse de Liège a encore majoré, en 1886, le taux des subventions des patrons.

Les caisses particulières de secours pour blessés et malades ont réalisé une recette de 1.459.686f,44, dont 1.187.805f,38 en cotisations des exploitants. Le chiffre total des dépenses a été de 1.468.036f,18.

(Extrait d'un *Rapport adressé à M. le Ministre des affaires étrangères par M.* J. Arène, *vice-consul de France à Mons*).

RICHESSES MINÉRALES DE LA RÉPUBLIQUE DU TRANSVAAL.

Nous extrayons les renseignements suivants d'un rapport de M. Aubert, vice-consul de France dans la République du Transvaal, rapport adressé de Prétoria, le 10 février 1888, à M. le Ministre des affaires étrangères.

Ce pays, en raison de son climat constant, de la fertilité de son sol, de l'abondance de ses cours d'eau, est essentiellement propre à l'agriculture. Néanmoins, ce n'est pas cette branche d'industrie qui constitue sa principale ressource; il doit la prospérité dont il jouit aujourd'hui à l'abondance des produits minéraux que renferme son sol, et dont l'exploitation, déjà fort étendue, prend plus de développement de jour en jour. Parmi eux, les plus importants sont l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le fer, le cobalt et la houille.

Or. — C'est, après le fer, le plus abondant de tous les métaux dont la présence ait été constatée. Il est l'objet d'une exploitation très étendue, très intéressante, et dont M. le vice-consul se propose de faire ultérieurement une étude spéciale. Bornons-nous, ici, à mentionner que l'or est extrait, actuellement et régulièrement, dans les régions aurifères de Lydenburg, de De Kaap et de Komati, au nord-est et à l'est de Prétoria; dans celles de Wittwatersrand et de Malmani, au sud et au sud-ouest; on le trouve également, mais en moins grande quantité, dans les districts de Zoutpansberg, de Watersberg et de Rustemburg. Les capitaux engagés dans cette industrie dépassent 100 millions de francs, et l'on voit tous les jours se fonder de nouvelles compagnies avec plus ou moins de succès.

La découverte de ces mines d'or a eu pour le Transvaal de très grandes conséquences. En moins de deux ans, la population blanche s'est accrue de plus de 10.000 personnes; le produit des droits de douane, qui atteignait à peine 875.000 francs par an avant 1885, est aujourd'hui de près d'un million par trimestre; les revenus publics, arrêtés pour l'exercice 1885-1886 à 4.446.000 francs, s'élèvent actuellement à 20 millions environ; enfin, le Trésor, qui était complètement vide et à bout d'expédients lors de la découverte des mines de Barberton, au commencement de l'année 1886, a maintenant un excédent trimestriel de recettes de plus d'un million de francs.

Argent. — L'argent se trouve, soit à l'état d'argent corné, soit combiné avec le cuivre, le plomb ou le soufre, dans presque toute la partie centrale du Transvaal, suivant une ligne longue de 160 kilomètres et large de 30 kilomètres, qui va de l'est à l'ouest. Le plomb argentifère domine dans la partie occidentale, sur les bords de la rivière de Marico, près de la ville de Zeerust.

A moins de 80 kilomètres à l'est de Prétoria, on a découvert, le 7 janvier 1886, de nombreux filons de cuivre argentifère encaissés dans des grès. Ils sont actuellement la propriété de l'*Albert Mine Company*, établie au capital de 240.000 francs; il est question de la reconstituer au capital de 4 millions de francs.

Une autre compagnie, de formation plus récente, la *Victoria Regina Silver and Copper Mining Company*, a été fondée au capital de 3 millions de francs; elle s'est assurée, moyennant une redevance annuelle de 25.000 francs, augmentant d'année en année jusqu'à 50.000 francs, le droit d'exploiter les gisements de substances minérales, de houille et de pierres précieuses sur une étendue de 16.000 hectares attenant à l'Albert Mine, et où l'on a découvert plusieurs filons de cuivre argentifère identiques à ceux de cette dernière compagnie. Il paraît que, dans ces derniers temps, on y a également découvert du quartz aurifère. Un des échantillons analysés à Prétoria a donné : cuivre, 52,8 p. 100; argent, 1.371 grammes à la tonne; or, 6 grammes; un autre, moins riche en cuivre, a fourni 23gr,310 d'or à la tonne.

Cuivre. — Le cuivre est, après le fer, le plus ancien métal connu au Transvaal. Il est hors de doute, d'après les vestiges de chantiers d'extraction qui ont été découverts, que, longtemps avant l'arrivée des Boers, les indigènes s'entendaient au traitement des minerais et savaient en extraire le cuivre pour s'en

fabriquer des ornements. Aujourd'hui encore, malgré l'introduction de la verroterie et du fil de cuivre, la plupart des Cafres, hommes et femmes, portent des anneaux, des bracelets, des colliers, des pendants d'oreilles, fabriqués par des ouvriers indigènes. Quelques-uns de ces ornements sont de simples anneaux; d'autres sont formés de fils ou de morceaux de cuivre rouge ou de laiton enroulés en spirale, entrelacés, martelés et patiemment travaillés. C'est, d'ailleurs, à ce seul usage que le cuivre semble être employé par les nègres, tous leurs ustensiles et leurs outils étant en terre, en bois ou en fer.

Le cuivre se rencontre dans presque toutes les parties du Transvaal, entre autres dans les districts de Zoutpansberg, de Lydenburg, de Rustemburg, de Marico, de Prétoria et de Middelburg, où il est plus ou moins argentifère.

M. Kitto, ingénieur anglais, est le seul qui ait tant soit peu étudié les gisements de minerai de cuivre de ce pays, et notamment ceux des Montagnes Rouges, à environ 60 kilomètres au nord-ouest de Prétoria.

En explorant la région, il a constaté l'existence de quatre gîtes importants, encaissés dans des roches de porphyre granitique, et dans lesquels dominaient le carbonate vert de cuivre et le carbonate bleu ou cuivre azuré, d'une richesse en métal variant de 50 à 57 p. 100. Il a trouvé aussi des silicates de cuivre, moins riches, il est vrai, mais qui recouvrent d'ordinaire la mélaconise ou minerai noir de cuivre, dont le rendement atteint quelquefois jusqu'à 80 p. 100.

Cet ingénieur a fait des calculs montrant que, dans l'état actuel des communications, l'exportation du minerai n'est pas possible, vu le caractère trop aléatoire des bénéfices; mais, ajoute-t-il, quand la ligne ferrée de Delagoabay sera terminée et fonctionnera convenablement, rien ne sera plus facile que d'exporter 2.000 à 3.000 tonnes de minerai par mois. Peut-être aussi pourrait-on traiter les minerais sur place, au lieu de les expédier en Angleterre, puisqu'on trouve maintenant de la houille en abondance dans le pays.

Plomb.—En parlant de l'argent, nous avons dit que du plomb argentifère avait été découvert dans la partie occidentale du Transvaal. Il s'y trouve en amas plus ou moins considérables, plutôt qu'en filons, dans une matière terreuse d'un brun noirâtre dont on n'a pas encore pu déterminer exactement la nature. Le volume de ces amas varie de quelques kilogrammes à une tonne.

Des essais pratiqués à Londres ont donné jusqu'à 84 p. 100 de galène et de 460 à 560 grammes d'argent par tonne de minerai. Les gisements sont exploités actuellement d'une façon intermittente.

On trouve également du plomb plus ou moins argentifère au nord de Lydenburg et au nord-ouest du Transvaal, sans qu'on ait, toutefois, tenté d'examiner l'importance ni la valeur des gisements.

Fer. — Ce métal se rencontre en telle abondance au Transvaal qu'il n'est guère de district qui n'en possède des dépôts plus ou moins riches. Certaines montagnes dans les districts de Zoutpansberg et de Lydenburg ne sont que d'immenses amas de minerai de fer, et les indigènes savent en tirer parti de temps immémorial pour la confection de leurs armes, de leurs ustensiles et de leurs instruments aratoires. Le district de Rustenburg possède aussi des amas considérables de magnétite et d'hématite dont la richesse en métal varie de 70 à 72 p. 100.

Cobalt. — Le cobalt a été découvert par Mauch, en 1871, dans le district de Middelburg. Pendant l'occupation anglaise, une compagnie en a entrepris l'extraction et a exporté, de 1876 à 1880, une centaine de tonnes de ce minerai, évaluées à 2.500 francs la tonne. Les produits ne trouvant, toutefois, que des débouchés fort restreints, l'exploitation a été suspendue.

Autres minéraux. — Parmi les autres minéraux dont la présence a été constatée au Transvaal, mais sans qu'on y ait donné beaucoup d'attention, on peut citer l'étain oxydé et l'étain d'alluvion, le platine, le nickel, le peroxyde de manganèse, l'amiante, offrant parfois des fibres d'une vingtaine de centimètres.

On prétend aussi que le diamant existe dans le pays. On en a signalé dans le district de Zoutpansberg, dans la rivière des Crocodiles, du Limpopo, etc.; mais ce ne sont là que des faits isolés, et il n'a point été fait de recherche systématique à cet égard.

Houille. — La houille avait à peine attiré l'attention avant la découverte des mines d'or. Des Boers apportaient bien en ville, de temps à autre, une charretée de charbon d'une combustibilité généralement difficile, mais personne ne s'était jamais avisé de rechercher s'il provenait de véritables houillères. Lorsque, plus tard, on fouilla et bouleversa le sol pour trouver de l'or, au lieu

du précieux métal on découvrit souvent de la houille. Cette découverte était d'autant plus utile que le bois de chauffage se fait rare dans le pays; on put ainsi alimenter les nombreuses machines qui ne tardèrent pas à être établies pour le bocardage des minerais aurifères.

Toute la partie du Transvaal, de Prétoria au Vaal, qui renferme la région aurifère de Witwatersrand et de Heidelberg, semble être particulièrement riche en houille. L'étude géologique n'en a pas encore été faite; jusqu'à présent, on n'a exploité que des affleurements.

Ces couches de charbon du Transvaal affleurent parfois à des altitudes de 1.500 à 2.000 mètres, sans doute par suite des soulèvements qui les ont détachées de la masse principale en les disloquant; on a, d'ailleurs, une autre preuve de ces soulèvements dans ce fait que les couches de grès, de schistes, de conglomérats qui les accompagnent, atteignent des inclinaisons de 40° à 60°.

Quoiqu'il en soit, de nombreux dépôts de combustible ont été constatés le long du Vaal, du Wilge River, du Klip River, du Hex River, du Steenkool River, tous au nord du Vaal; sur le territoire de plusieurs fermes, aux environs de Johannesburg; dans le district de Wakkerstroom sur le Pongola River, près d'Utrecht, et, au nord, jusqu'à Lake Chrissie, c'est-à-dire sur une étendue de plus de 300 kilomètres.

La houille se présente en couches d'une épaisseur variant de 60 centimètres à 10 mètres, autant qu'on peut en juger d'après les sections opérées par les cours d'eau qui les traversent. La qualité semble être excellente, du moins pour l'usage des machines.

Voici, d'après une analyse, quelle est la composition de la houille trouvée près de Witwatersrand :

Eau	10 p. 100
Coke un peu sablonneux	65
Matières volatiles	15
Cendres	10
	100

Pris à la mine, le charbon se vend de 20 à 30 francs tonne. Les frais de transport jusqu'au lieu de consommation en doublent à peu près la valeur. Il est livré couramment à Johannesburg, le centre des exploitations aurifères, à raison de 75 francs la tonne.

Sans parler des nombreux syndicats qui se sont formés, trois

compagnies s'occupent actuellement de l'extraction de la houille au Transvaal ou sur ses frontières méridionales; ce sont : la *Vaaldrift coal mining Company*, la *London and South African coal mining Company* et la *Première coal mining Company*. Cette dernière a été constituée, le 31 décembre dernier, au capital de 375.000 francs, divisé en 15.000 actions de 25 francs. Elle a été fondée dans le but : 1° de reprendre et d'exploiter la ferme de Holsprint, d'une étendue de 2.400 hectares, contenant des gisements de charbon; 2° de reprendre le bail et d'exploiter une portion de la ferme de Straffontein, connue sous le nom de houillère de Venter, occupant 30 hectares et située sur le Wilge River, dans le district de Middelburg; 3° d'installer des machines d'extraction et d'écouler un stock de 800 tonnes de charbon qui ont été extraites de la mine Venter.

D'après un prospectus de cette Compagnie, les frais d'extraction ne dépasseraient pas 6f,25 par tonne et on pourrait vendre le charbon à la mine de 12f,50 à 18f,75.

Ces calculs sont sans doute quelque peu optimistes, car on n'exploite pour le moment que les couches superficielles; mais, lorsqu'il faudra foncer des puits, creuser des galeries, épuiser les eaux d'infiltration, assurer la ventilation, les frais augmenteront dans de fortes proportions. D'autre part, on n'a pas tenu compte des frais de boisage des galeries, frais qui sont sérieux dans un pays où le bois de charpente est tellement rare, et par suite si coûteux, qu'il est plus avantageux de le faire venir d'Amérique ou d'Europe.

La couche de la mine Venter a environ 7m,30 d'épaisseur, et on évalue à 600.000 tonnes la quantité de houille qu'on pourra en extraire.

(Extrait par M. Toqué, *ingénieur des mines*, *d'un* Rapport adressé à M. le Ministre des affaires étrangères par M. Aubert, *vice-consul de France à Prétoria*).

MINES D'OR, DE CUIVRE ET DE PLOMB ARGENTIFÈRE DE LA RÉGION DU DIAHOT (NOUVELLE-CALÉDONIE).

Description sommaire des mines (*). — C'est dans le bassin inférieur du Diahot, qui se jette dans la baie de Pam, à l'extrémité nord de la Nouvelle-Calédonie, que s'est développée l'industrie des mines. L'or a été découvert en 1870 et exploité à Manghine, sur la rive gauche. La recherche de ce métal précieux fit, à la fin de 1872, découvrir des affleurements de cuivre dans le lit de la rivière d'Ouégoa, et il s'installa alors plusieurs sociétés, dont la plus importante fut celle de la *Balade*.

En dehors de ce groupe, des affleurements importants de cuivre et de plomb argentifère (mines *Mérétrice*, *Boiteuse*, *Henry* et *Terimas*) ont été découverts, vers la fin de 1884 et en 1885, sur la rive gauche du Diahot, au pied de la ligne de crête séparant le bassin du Diahot de celui de Néhoué.

Vers la fin de 1884, des affleurements cuivreux d'une grande richesse (mines *Némou* et *Pilou*), étaient découverts au pied de la même ligne de crête, mais sur le versant situé au nord-ouest de l'embouchure du Diahot, près du village de Balaguet, dans la région d'Arama. Récemment encore (21 septembre 1887), de riches affleurements cuivreux étaient découverts à 4 kilomètres environ, à vol d'oiseau, des mines Némou et Pilou, dans le bassin supérieur de la Néhoué, sur la rivière d'Ao, affluent de la Ponedjane. D'autres affleurements cuivreux, moins importants, ont été aussi découverts, en 1885 et en 1887, dans le bassin de la Néhoué et à Bonérabat.

Or. — Il n'y a pas, actuellement, de mine d'or exploitée, car celle de *Fern-Hill*, signalée dans le *Bulletin* des *Annales des Mines* de 1886, n'a point repris ses travaux. En dehors d'elle, il a été fait de nombreuses découvertes d'or dans le nord de l'île. Presque partout, l'or a été trouvé dans les alluvions, sauf à la mine *la Recherche*, à Galarine, près d'Oubatche; celle-ci a été pendant quelques mois, en 1877, l'objet d'un commencement d'exploitation qui a produit environ 8.000 francs d'or, provenant de trois affleurements parallèles de filons quartzeux ferrugineux encaissés dans les micaschistes.

(*) Voir: 1° le mémoire de M. Heurteau, *Annales des mines*, 1er volume de 1876; 2° le Bulletin des *Annales des mines*, 1er volume de 1886, p. 663.

Les exploitations entreprises sur plusieurs points à différentes époques, ont dû être abandonnées par suite des résultats peu satisfaisants obtenus, dans le traitement des alluvions, par les procédés primitifs qu'on emploie pour les riches alluvions aurifères d'Australie et de Californie.

Cuivre. — La compagnie de *la Balade* n'a point repris ses travaux depuis 1884, pas plus à la mine Balade qu'à la mine Murat, située à 700 mètres en amont de la première, près d'un des affluents de gauche de la rivière d'Ouégoa. On peut considérer cette exploitation comme définitivement abandonnée, car tout le matériel en bon état se trouvant sur ces mines a été transporté et utilisé aux nouvelles mines Mérétrice, Némou et Pilou.

Mines Némou et Pilou. — C'est en octobre 1884 que M. Equoy a découvert des affleurements cuivreux d'une grande richesse, à environ 10 kilomètres de Pam, près du village indigène de Balaguet.

M. J. Higginson, ayant acheté les droits de M. Equoy, fit commencer les travaux de recherches en janvier 1885; ces travaux furent suspendus provivoirement en juillet de la même année, puis repris en janvier 1886; depuis cette époque jusqu'à ce jour, ils ont été poussés avec une grande activité.

Lors de la découverte, la mine Némou ne présentait qu'un affleurement de filon bien net qui, partant de la vallée située à une altitude de 24 mètres au-dessus du niveau de la mer, s'étendait, en pointant de distance en distance, jusqu'au sommet du mont Ponap, d'une altitude de 162 mètres.

Le filon *Herbert*, attaqué simultanément sur plusieurs points, a été tracé à divers niveaux par des galeries d'allongement, que des puits inclinés mettent en communication; on a ainsi déterminé deux étages d'exploitation au-dessus du niveau de la vallée, dans laquelle le niveau inférieur de la mine déverse toutes les eaux du mont Ponap. Actuellement, un grand puits est en voie de foncement, afin de déterminer de nouveaux étages d'exploitation au-dessous du niveau de la vallée.

La direction du filon Herbert est N. 25° E., avec pendage vers le S.-O. variant de 50° à 60° dans la partie supérieure et augmentant en profondeur. Sa puissance moyenne est de 1^{m},50 dans la partie supérieure, et va en augmentant dans la profondeur, car elle atteint jusqu'à 4 mètres au niveau inférieur; et même, à 30 mètres au-dessous de ce niveau, le grand puits en voie de

foncement a recoupé le filon qui, en ce point, a jusqu'à 5 mètres de puissance, en grande partie métallisée.

Le remplissage de ce filon se compose, dans la région supérieure, de toutes les variétés de cuivre oxydé et carbonaté, la gangue étant du schiste décomposé, généralement tendre, et du sulfate de baryte. Ce remplissage se transforme en un remplissage pyriteux, suivant une ligne à peu près parallèle à la ligne d'affleurement du filon et à 40 mètres au-dessous de celle-ci ; au point de changement, on remarque une zone riche en cuivre oxydé noir. Le filon contient de la galène, surtout vers l'est ; par suite de leur association constante avec cette galène, les minerais sont notablement argentifères.

La roche encaissante est mal définie au-dessus de la vallée, sans doute par suite de son altération au voisinage de la surface ; mais, dans la partie recoupée par le grand puits, le filon est encaissé au toit par des schistes noirs lustrés, et au mur par des schistes verdâtres talqueux satinés. Notons qu'une roche verte, de nature porphyrique, apparaît au mur du filon, séparée de lui par quelques mètres de schistes ; on retrouve cette même roche dans tous les gisements mis à jour sur la rive gauche du Diahot.

Le filon Herbert a déjà été reconnu sur une hauteur de 84 mètres au-dessus du niveau de la vallée ; en y ajoutant 36 mètres, qui représentent la profondeur à laquelle il a été recoupé par le grand puits, cela fait en tout 120 mètres de hauteur. Il est rejeté par un certain nombre de failles de peu d'étendue, au delà desquelles on le retrouve conservant toujours sa puissance primitive.

Des affleurements du filon apparaissent dans le ravin situé à l'est du mont Ponap. Au fond de ce ravin, il a été trouvé un bloc énorme de cuivre carbonaté vert et bleu de grande richesse, pesant environ 5 tonnes, et mesurant 2^{m},60 de longueur, 1^{m},20 de largeur et 0^{m},80 de hauteur ; il sera transporté à Paris, pour figurer à l'Exposition universelle de 1889. A l'aspect du terrain, il est facile de voir que ce bloc provient de la tête d'affleurement du filon Herbert, dont il atteste la puissance de remplissage dans une partie non encore explorée.

Les travaux de recherches et de mise en exploitation, commencés le 15 février 1886 avec un personnel de 100 condamnés et de 20 mineurs français et anglais, ont permis d'extraire 2.700 tonnes de minerais, dont 1.700, d'une teneur moyenne de 20 p. 100, ont été exportées en Australie et en Angleterre. Le cuivre obtenu après fusion a été classé, sur le marché, dans les

premières marques, et a donné à l'analyse les résultats suivants :

Cuivre	99,850
Argent	0,142
Fer	0,030
Plomb	0,007

soit une teneur de 1.420 grammes d'argent à la tonne de cuivre.

Au sortir de la mine, le minerai est trié avec soin, mis en sacs, descendu au bord de la mer par une voie ferrée de 2.900 mètres de longueur, puis placé sur de grands chalands qui le transportent en rade de Pam, où il est embarqué à bord de voiliers ou de vapeurs à destination d'Australie ou d'Europe.

Afin de réduire, autant que possible, les frais de transport du minerai de cuivre, on a commencé, en août 1887, la construction de deux fours à réverbères de 4m,80 de long sur 3m,60 de large, qui permettront de traiter chacun journellement au moins 10 tonnes de minerai; ils seront chauffés avec du bois, dont l'exploitation pourra se faire pendant longtemps aux environs de la mine. Le cuivre obtenu sera exporté en Europe, sous forme de mattes tenant 40 à 50 p. 100 de cuivre. Peut-être ces deux fours fonctionnent-ils déjà en ce moment. D'autres seront ultérieurement construits, au fur et à mesure du développement donné à l'exploitation.

C'est sur ce riche filon Herbert qu'a été instituée la concession Némou et Pilou. On a encore découvert de beaux affleurements, tels que les filons Tourris, Garnet Rock, Jack ; mais le personnel restreint dont on dispose actuellement n'a pas permis d'y faire exécuter des travaux de recherches.

Le personnel employé aux travaux se composait, il y a quelque temps, de 225 condamnés dirigés par 8 contre-maîtres anglais, et de 30 libérés occupés généralement aux travaux de surface.

La direction générale des travaux est confiée à M. L. Pelatan, ingénieur civil des mines, qui a réussi à créer, en moins de deux ans, le centre minier le plus important de la colonie, malgré le peu de moyens d'action dont il pouvait disposer, surtout au commencement des travaux.

Mine Ao. — C'est en septembre 1887 que de riches affleurements cuivreux ont été découverts par MM. Kresser, Fabre et Gigot dans le lit de la rivière d'Ao. Les découvreurs ayant cédé pour 100.000 francs tous leurs droits à M. Pelatan, ce dernier fit immédiatement commencer les travaux de recherches. Une galerie, pratiquée au mur du filon, a atteint le toit, composé

d'argile et de magnésie, après un parcours de 29 mètres. Sur toute cette longueur, elle a traversé, en différentes bandes dont l'épaisseur varie de 0m,15 à 5 mètres, 11 mètres de minerais cuivreux, dont 7m,50 de cuivre oxydé et sulfuré riche avec galène argentifère, et 3m,50 de minerai ferrugineux avec galène. La direction du filon est E.-O. avec plongement vers le sud; de même que pour tous les gisements situés sur la rive gauche du Diahot, on retrouve au toit la même roche porphyrique.

La mine Ao, peu accessible à la mer par le bassin de Néhoué, pourrait être reliée facilement aux mines Némou et Pilou par une voie ferrée d'environ 6 kilomètres, comprenant un tunnel de 300 mètres; on transporterait ainsi et on traiterait à peu de frais les minerais de cette mine, en utilisant les installations qui existent déjà à la mine Némou.

Plomb argentifère. — La mine *Mérétrice*, sur laquelle se trouvent les affleurements découverts en novembre 1884, est située à environ 12 kilomètres d'Ouégoa, sur la rive gauche du Diahot et sur une branche d'un de ses affluents, la rivière Djabel.

Les travaux exécutés ont mis à découvert trois filons bien nets de plomb argentifère et aurifère, ayant une direction à peu près E.-O. avec plongement au sud, et tendance au renversement à une certaine profondeur :

1° Le filon *Brooks*, le plus à l'ouest, ayant une puissance minéralisée de 1m,50;

2° Le filon *Pelatan*, à 30 mètres du premier, et beaucoup plus important, car son remplissage dépasse 3 mètres d'épaisseur;

3° Le filon d'*Ethel*, séparé du précédent par 1 mètre à 1m,50 de schistes tendres, ayant comme lui une épaisseur de 3 mètres, mais moins pyriteux que lui.

Le remplissage de ces filons se compose de galène argentifère et aurifère mélangée de blende dès la ligne d'eau franchie ; au-dessus de la vallée, ces filons présentent la forme de masses ferrugineuses remplies de carbonates, au milieu desquelles on trouve quelquefois de beaux échantillons d'argent natif.

Les travaux de recherches exécutés ont permis de mettre en dépôt sur le carreau de la mine environ 1.000 tonnes de minerai, tenant 25 à 30 p. 100 de plomb, et 500 à 1.000 grammes d'argent à la tonne de minerai; la teneur en or n'a pas encore pu être déterminée d'une façon exacte.

On va commencer sous peu la construction de deux fours pour la fusion des minerais; ces fours, du système « Water Jackets »,

en usage dans le Névada, sont à parois métalliques creuses avec circulation d'eau; on pourra traiter dans chacun d'eux 25 tonnes de minerai par jour.

Le personnel employé aux travaux était, il y a quelque temps, de 80 ouvriers. Ce chiffre augmentera probablement, car on peut considérer la mine Mérétrice comme étant sur le point d'entrer dans la période d'exploitation régulière, bien que les travaux de recherches actuels ne soient pas encore assez avancés pour s'assurer si les filons conservent en profondeur leur régularité et leur puissance.

En résumé, il est permis de croire que les différentes mines signalées ci-dessus présentent un sérieux avenir, et que leur exploitation donnera de bons résultats; peut-être ces résultats pourront-ils être obtenus assez rapidement, si les pourparlers engagés entre les propriétaires de ces mines et certains capitalistes d'Europe aboutissent à la formation d'une société disposant de capitaux assez élevés pour exploiter en grand l'ensemble des mines Mérétrice, Ao, Némou et Pilou.

(Extrait par M. Toqué, *ingénieur des mines, d'un Rapport de* M. Croisille, *garde-mines à Nouméa, inséré dans le* Journal officiel de la Nouvelle-Calédonie *des 4 et 11 février* 1888).

MINES DE TURQUOISES DE NICHAPOUR, PROVINCE DE KHORAÇAN (PERSE).

La Perse est depuis longtemps connue pour être le pays des turquoises. On les y trouve sur un grand nombre de points; mais le premier rang appartient, de beaucoup, aux mines de Nichapour, qui jouissent d'une juste réputation comme étant, pour ces pierres précieuses, le plus puissant gisement connu de tout l'univers. Jusqu'à ces dernières années, on n'avait sur elles que des renseignements peu précis. M. Nicolas, élève-drogman de la Légation de France à Téhéran, a adressé sur ce sujet, à M. le Ministre des affaires étrangères, un travail tiré d'un rapport de M. Houtum Schindler, général au service de Sa Majesté le Schah, et qui donne des détails pleins d'intérêt sur la consistance de ces mines, leur exploitation, la classification, la taille et la vente des

turquoises, les revenus que l'État en tire. Nous nous proposons de donner ici quelques extraits de ce travail, en les complétant, surtout au point de vue géologique, par des emprunts faits à diverses publications autrichiennes de M. le docteur Tietze, dans le *Jahrbuch* ou dans les *Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt.*

Géographie. — Les mines de turquoises de Nichapour sont situées dans le district de Bar-i-Mâden, province de Nichapour, à 51 kilomètres au nord-ouest de la ville de ce nom, et à 64 kilomètres nord-est de Sabzévar. Le point le plus important de ce district est le village de Maden, situé à 5.100 pieds au-dessus du niveau de la mer. Maden et son territoire sont dans une large vallée ouverte, celle du Kâl-i-Mansourah (*), qui court dans la direction est-ouest et descend en pente douce vers les plaines de Jowein. A l'est, quelques petites collines séparent cette vallée de la plaine de Nichapour; au nord, elle est bordée par les montagnes où se rencontrent les turquoises; au sud, par les monts Batau. Le Kâl-i-Mansourah arrive dans la plaine de Jowein, après avoir reçu divers affluents descendant du nord; il la traverse, puis s'infléchit vers le sud et coupe la route entre Chah-Roud et Mesched, un peu à l'est de Abbas-Abad. Là se trouve le *Poul-i-Abrichoum* (Pont de soie), fameux, il y a quelques années, par les Turkomans qui, sur ce pont même ou dans son voisinage immédiat, attaquaient les caravanes.

Le climat est très salubre: la plus grande chaleur n'excède pas 28 à 29 degrés centigrades, et le thermomètre descend très rarement à 4 degrés au-dessus de zéro. Le blé, l'orge, le mûrier poussent à 5.000 ou 5.300 pieds. L'assa-fœtida et les figuiers, ces derniers ne donnant pas de fruits, croissent sur les flancs de la montagne à une hauteur de 6.000 pieds. Les pluies y sont plus fréquentes que dans tout le reste du Khoraçan. Un fort vent du nord souffle presque continuellement et purifie l'air; il y a quelques années, lorsque la peste ravagea le district, et il y a sept ans, lorsqu'il y eut une épidémie de diphthérie, le village de Mâden resta indemne.

Les habitants sont exclusivement occupés à l'exploitation des turquoises, et l'agriculture est fort négligée. Quelques familles s'occupent de la culture des vers à soie, et produisent environ 120 livres de soie par an. En 1881, on a semé des pavots dans

(*) *Kâl*, dans le Khoraçan signifie rivière, ou plutôt lit d'une rivière.

un jardin, mais les habitants, trouvant qu'ils ne contenaient pas assez d'opium, se sont abstenus d'autres tentatives de ce genre. Ce sont, d'ailleurs, presque tous d'invétérés fumeurs d'opium, et les femmes partagent ce vice. Les gains qu'ils retirent des turquoises les ont rendus sans soucis, et fort peu d'entre eux possèdent quelque chose qui vaille la peine d'en parler. Sitôt qu'on trouve une bonne turquoise, on la vend, et l'argent obtenu est immédiatement gaspillé.

Géologie. — Nous allons, pour cette partie de notre sujet, avoir recours aux publications du Dr. E. Tietze.

Jusqu'à présent, on avait donné des renseignements contradictoires au sujet de la gangue de la turquoise, de sorte qu'aucun d'eux ne pouvait mériter pleine confiance. Ainsi, dans les traités de minéralogie de Quenstedt (*) et de Naumann (**) se trouve émise l'opinion que la turquoise de Mesched (Nichapour) est dans des schistes siliceux, c'est-à-dire dans un gisement analogue à celui de Silésie (Jordansmühle). Khanikoff (***) pense que le minéral en question est dans un calcaire ferrifère; Schindler (****) dit que la gangue de la turquoise est un silicate argileux et ferrifère. Rappelons enfin que Fraser (*****), il y a déjà longtemps, avait écrit que c'était une masse de porphyre, traversant des argiles et des conglomérats, et accompagnée d'une grande quantité d'oxyde de fer, avec du mica en maints endroits.

Toutes ces données pouvaient difficilement s'accorder ensemble. M. le Dr. Tietze, d'après les détails que lui a communiqués M. Schindler, et d'après des études diverses faites sur des échantillons envoyés par celui-ci, est d'avis que c'est un trachyte porphyrique qui est la roche-mère de la turquoise. Si telle est la vérité, on voit que c'est la version de Fraser qui s'en est approchée le plus.

La turquoise, expose le Dr. Tietze, se présente sous forme de filons nombreux et minces, d'une puissance de 2 à 4 millimètres, ou tout au plus 6 millimètres, dans une brèche formée de fragments anguleux de ce trachyte. Parfois la brèche a un aspect très fragmenté, et la turquoise s'y trouve elle-même, non

(*) Tübingen, 1863, p. 473.
(**) Leipzig, 10e édit., 1877, p. 472.
(***) *Mémoire sur la partie méridionale de l'Asie centrale*, Paris, 1862, p. 91.
(****) *Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt*, 1881, p. 177.
(*****) *Journal into Khorassan*. Londres, 1825.

plus en filons, mais à l'état de petits fragments brisés ; c'est probablement par suite d'un bouleversement postérieur à la formation de ces filons. Enfin, on rencontre la turquoise à la surface du sol, au milieu des alluvions provenant de la montagne.

Il semble bien que la turquoise de Nichapour représente l'élément le plus jeune de la formation minérale de cette région. Les fragments de trachyte sont cimentés par de l'oxyde de fer phosphoreux, de couleur brun foncé, qui traverse aussi la brèche sous forme de filon; on y voit par places de très petites écailles d'un minerai brillant : ce sont des paillettes de mica. Quant aux filons de turquoises, tantôt ils ont pour salbandes de l'oxyde de fer, tantôt ils traversent directement le trachyte sans interposition d'oxyde de fer. On peut en conclure que ces filons constituent le remplissage de fentes qui se sont formées dans l'ensemble de la brèche, et grâce auxquelles la turquoise a traversé aussi bien les fragments de trachyte que la masse d'oxyde de fer qui les cimente.

Quant à la question de savoir si la brèche n'est qu'une brèche filonienne à l'intérieur d'une masse de trachyte encore cohérente, ou bien si la montagne tout entière consiste en une formation analogue à cette brèche, la question ne pourrait être résolue qu'à la suite d'études attentives faites sur les lieux. Quoi qu'il en soit, étant donné qu'il existe déjà plusieurs centaines de puits qui se présentent dans les mêmes conditions, on peut conclure que les gisements de turquoises sont liés d'une certaine façon à l'existence de cette brèche.

M. Tietze n'avait pas à sa disposition d'échantillon de trachyte non altéré. Des études microscopiques ont été faites par M. le baron von Foullon sur un morceau de la brèche, taillé en plaque mince. Le feldspath, reconnaissable d'ailleurs à l'œil nu, était dans un état déjà avancé d'altération; néanmoins il renfermait encore assez de substance non altérée pour montrer les couleurs de polarisation et manifester la mâcle de Carlsbad. On peut donc, sans crainte d'erreur, conclure que ce feldspath est de l'orthose.

Dans les parties plus fraîches se trouvaient des inclusions vitreuses, de couleur brune, présentant l'aspect qu'on rencontre ordinairement dans les roches éruptives les plus jeunes.

L'échantillon examiné renfermait également de l'oxyde de fer, dans lequel M. von Foullon a vu un tout petit grain de quartz; celui-ci contenant des inclusions vitreuses de la même couleur que celles du feldspath, on ne peut guère douter que le quartz soit un des éléments de première formation. Déjà Schindler, parlant

du silicate argileux ferrifère qu'il décrivait comme étant la roche-mère de la turquoise, disait qu'il contenait un peu de quartz libre en petits grains tout à fait microscopiques.

Notons enfin qu'on a observé des phénomènes de pseudomorphose, consistant en ce que la turquoise a remplacé le feldspath.

Ces diverses circonstances ont amené à conclure que l'on avait affaire à un trachyte. Cette conclusion se justifie mieux encore, quand on examine la place occupée par cette roche dans la géologie générale de la région. A l'occasion des phénomènes orogéniques qui ont accompagné la formation de la chaîne de l'Albours (*), M. Tietze étudie la géologie du nord de la Perse. Après avoir énuméré d'une façon méthodique les terrains sédimentaires depuis le silurien jusqu'au crétacé, en indiquant à quelles couches ils correspondent en Europe, il arrive aux terrains de formation plus récente.

Le terrain nummulitique est représenté en partie par des conglomérats, en partie par des calcaires.

Le terrain miocène est très développé sur le bord sud de l'Albours; il contient, en quantités énormes, du sel ainsi que du gypse, avec des marnes bigarrées en général rougeâtres, plus rarement verdâtres ou bleuâtres; il renferme aussi des conglomérats.

Le noyau de l'Albours est composé de roches éruptives anciennes. Au sud de cette chaîne, à peu près parallèlement à elle, se trouve une série de collines, composées soit de roches tertiaires, soit de trachytes avec leurs tufs. Ce fait montre bien la relation qui existe entre les roches tertiaires et les trachytes : ceux-ci sont venus affecter ces terrains sédimentaires, en arrivant à la surface par un grand nombre de fentes longitudinales, à peu près dans une direction est-ouest. Déjà Gœbel (**) parle de ce trachyte porphyrique brun noirâtre en relation avec la formation tertiaire ; il le signale comme étant très cuprifère, et renfermant des gisements de cuivre natif, cuprite, chalcopyrite, cuivre panaché.

En résumé, la portion nord-est de la Perse est occupée par un vaste désert salé, et c'est à l'extrémité nord-est de ce désert que se trouve Nichapour, sur le bord sud de la chaîne de montagnes qui forme le prolongement oriental de la chaîne de l'Albours et sa

(*) *Bemerkungen über die Tektonik des Alboursgebirges*, dans le *Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt*, 1877, p. 375-430. Cette chaîne borde, en Perse, le rivage méridional de la mer Caspienne.

(**) *Bulletin de l'Académie scientifique* de Saint-Pétersbourg, 1863, p. 328.

jonction avec le Paropamise. Ce bord sud présente, sur de vastes étendues, des venues trachytiques en relation avec des roches tertiaires, parmi lesquelles la formation salifère persique joue un rôle prépondérant. La roche éruptive dont les fentes contiennent la turquoise ne semble pas percer directement la formation salifère, mais avoir dans son voisinage immédiat, ainsi que le rapporte Schindler, des calcaires nummulitiques. De toute façon, c'est toujours une formation tertiaire, ce qui autorise à supposer que la roche éruptive en question est bien un trachyte.

Notons ici une particularité intéressante; le trachyte de Perse, ainsi qu'on peut le voir par places à l'œil nu, et ainsi, d'ailleurs, qu'il résulte de recherches faites sur des échantillons rapportés de Perse par M. Tietze, contient souvent de l'apatite. Cette circonstance permettrait d'expliquer la présence, dans ce trachyte, d'un phosphate tel que la turquoise; celle-ci pourrait n'être autre chose qu'un produit d'altération de l'apatite.

D'après les explications précédentes, on voit que le gîte de Nichapour serait analogue à celui de la vallée de Mégara, au Sinaï, où l'on a trouvé la turquoise avec un oxyde de fer écailleux dans les fissures d'un porphyre. Ce serait une formation toute différente de celle, moins importante, qu'on a rencontrée dans les schistes siliceux de Silésie, d'abord à Jordansmühle, puis, non loin de là, à Domsdorf (*). Dans ce dernier endroit, la turquoise se trouve en petites boules se suivant les unes les autres en forme de chapelet, dans des fentes que présentent les schistes siliceux. Parfois ces chapelets se distribuent en rayons partant d'un centre commun, et offrent l'aspect d'une mousse. Il peut alors arriver qu'ils recouvrent des cristaux de quartz enfumé, formant ainsi sur ces cristaux une sorte de petite forêt moussue.

Description des mines de Nichapour. — Ainsi que nous l'avons déjà dit, le trachyte est en relation avec des couches tertiaires: ce sont des calcaires nummulitiques et des grès, reposant sur des terrains argileux et renfermant d'immenses couches de gypse et de sel gemme.

Il y a une importante mine de sel à $9^{km},6$ à l'est de Maden, près du petit village de Karakhouch; la couche, en certains endroits, a une puissance de 400 pieds; le sel y est très blanc,

(*) *Neue Vorkommen von Calait in Schlesien*, von E. F. Glocker, dans les *Annales de physique et de chimie de Poggendorf*, 1845, t. LXIV, p. 633.

très limpide; mais, si l'on considère l'ensemble des mines, il est plutôt gris, et parfois presque noir. L'exploitation a lieu par la méthode des chambres; en moyenne, l'extraction annuelle de toutes les mines de sel du district s'élève à 750 tonnes.

Signalons aussi une carrière de pierres meulières, à 6^{km},4 au sud de Maden, sur le flanc nord des monts Batau. On extrait en moyenne par an, d'un grès très grossier qui se trouve sous la formation nummulitique, 20 à 30 paires de meules, que l'on vend 6 tomans (*) la paire.

Quant aux mines de turquoises, elles sont de deux sortes :

1° *Mines proprement dites*, qui renferment des puits et des galeries creusés dans le roc;

2° *Mines « Khagi »*, qui existent à la surface du sol et correspondent au minerai d'alluvion.

Mines proprement dites. — Elles sont nombreuses : d'après Schindler, il y avait, en 1876, 266 puits en activité. Plusieurs de ces mines sont vastes et atteignent une profondeur de 100 à 150 pieds; mais toutes sont mal entretenues; il se produit des éboulements fréquents, dus à ce que le roc est partout fouillé sans méthode.

La mine qui se trouve le plus à l'est et, suivant tous les avis, la plus ancienne, est celle d'Abd-our-Rezagi, autrefois appelée Abou-Ishagi; elle est fort étendue et a une profondeur verticale de 160 pieds. Dans ces dernières années, on en a extrait fort peu de turquoises, mais elles sont plus estimées que celles de toutes les autres mines. Dans la même vallée sont les mines de Sourkh, Châperdâr, Aghali, qui sont abandonnées aujourd'hui.

En allant de l'est à l'ouest, la première vallée qu'on rencontre ensuite est la Dèrè-i-Séfid (vallée blanche), avec les antiques mines de Maleki, Zaki haute et basse, et Mirza Ahmed; elles sont immenses, mais presque entièrement comblées. Dans le « bas Zaki », il existe encore un puits de 60 pieds de profondeur et de 250 pieds de circonférence. Autrefois, le travail était fort bien dirigé; on creusait dans le roc des puits verticaux pour éclairer et aérer la mine, tandis qu'on y entrait par des galeries latérales creusées dans le flanc de la montagne. C'est à l'époque où la dynastie Séfévie touchait à sa fin qu'elles furent négligées et laissées aux habitants du village, ou peut-être affermées comme maintenant. Les fermiers de ce temps-là, ne pensant qu'à tirer un rapide revenu de leur argent, taillaient dans le roc partout

(*) Le *toman* vaut environ 11 francs.

où ils pensaient trouver des turquoises, exactement d'ailleurs comme ils font aujourd'hui. Le résultat fut que les piliers de soutien et le roc qui se trouvait entre les différents puits furent déchiquetés en tous sens, si bien que le toit de la mine tomba et la combla. On a fait plusieurs tentatives pour la décombler; mais, jusqu'à présent, personne n'a eu ni la volonté de fournir les fonds nécessaires, ni la patience d'attendre l'achèvement des travaux. Les turquoises de la Dèrè-i-Séfid sont bonnes, mais inférieures à celles d'Abd-our-Rezagi.

La vallée voisine et la Dèrè-i-Dèr-i-Kouh, avec les importantes mines de Kerbelaï-Kérim et de Dèr-i-Kouh. Cette dernière est profonde; elle s'enfonce à environ 150 pieds. Elle est fort ancienne et très étendue; certaines de ses galeries arrivent jusqu'à la mine de Zaki. Elle est très dangereuse par suite des déblais qu'elle contient; ces déblais sont mal retenus par des pierres et un boisage imparfait, à tel point que des laboureurs, entraînés par des éboulements, y ont été ensevelis. Toutes les mines de la vallée Dèr-i-Kouh sont exploitées et contiennent de bonnes turquoises. C'est là surtout que la nature filonienne de la turquoise se manifeste d'une façon caractérisée; cela permet d'obtenir des morceaux plats de grande dimension, d'autant plus précieux qu'ils sont alors plus difficiles à imiter.

Plus à l'ouest est la Dèrè-i-Siâh (vallée noire), avec les anciennes mines d'Ali Mirzaï et de Reïch; les turquoises n'en sont pas très bonnes, et leurs couleurs ternissent rapidement. Il y a deux ans, dans la même vallée, au-dessus de la mine de Reïch, on découvrit une mine de turquoises; une nouvelle mine fut ouverte, qui prit le nom de *Sèr-i-Reïch* (la tête de Reïch). On y trouva de belles turquoises, de grandes dimensions, mais la couleur ternit rapidement, et les pierres devinrent d'un gris sale avec des taches blanches et grises. Aussi longtemps qu'elles sont conservées humides, elles gardent leurs couleurs; sitôt qu'elles sèchent, celles-ci disparaissent. Ainsi, en 1882, on trouva une belle turquoise, aussi grosse qu'une noix. Contre l'avis du général Schindler, elle fut présentée à S. M. le Schah; deux jours après, elle devenait verdâtre et perdait tout son prix.

Tietze rapporte que, quand on a une bague avec une turquoise de ce genre, il suffit parfois de la porter pendant un certain temps avec la pierre tournée à l'intérieur de la main, pour que l'humidité de celle-ci lui rende sa couleur primitive.

La vallée suivante est la Dèrè-i-Sabz (vallée verte); elle contient les anciennes mines d'Ardelani et de Sabz, avec la nouvelle mine

d'Eudjir. L'Ardelani fut autrefois très vaste, et l'on peut voir encore plus de douze anciens puits, comblés aujourd'hui; c'est une mine fort mal aérée; plusieurs de ses galeries contiennent des gaz irrespirables, appelés *Tchèrag-Kouch*, c'est-à-dire « qui éteignent les lumières ». La mine de Sabz renfermait, comme son nom l'indique, des turquoises vertes; elle est aujourd'hui comblée. La mine nouvelle d'Eudjir (*eudjir*, figue) a donné, durant ces dernières années, une grande quantité de pierres d'une belle couleur et d'un prix élevé; mais, de même que plus haut, elles se sont ternies très vite, et aujourd'hui leurs possesseurs sont loin d'être satisfaits de leurs achats. Il est probable que la grande baisse qui s'est produite dans le prix des turquoises sur les marchés d'Europe est surtout due aux pierres extraites de cette mine et de Sèr-i-Reïch. Ces pierres sont envoyées en Europe, enfermées dans des pots qui conservent leur humidité; on les vend ainsi, et une fois qu'elles commencent à sécher, elles perdent leurs couleurs; au bout d'un an ou deux, elles sont tout à fait blanches. Les joailliers européens n'y ont plus confiance maintenant, et les achètent à un prix très minime.

Enfin la vallée voisine, la plus occidentale, est celle qui possède la mine de Kémeri; cette mine est aujourd'hui remplie d'eau, et tous les efforts qu'on a faits pour l'assécher ont échoué; elle possède quelques veines épaisses de turquoises, mais elles ne sont guère utilisées que pour faire des amulettes et des cachets.

On travaille dans ces mines avec des pics, des pinces et de la poudre à canon; l'usage de la poudre ne date que de ces trente dernières années. Autrefois, on n'y employait que le pic, et cela valait bien mieux, car si la poudre fait une plus forte et plus rapide besogne, elle a l'inconvénient d'émietter les turquoises.

Mines Khagi. — Ce sont des gisements qui se trouvent dans un sol d'alluvions, consistant en débris de rochers, et s'étendant depuis la base de la montagne jusqu'à deux ou trois kilomètres dans la plaine. C'est là qu'on trouve maintenant les meilleures turquoises. Le travail consiste à creuser, sans aucun système particulier. La terre extraite est portée à la surface et tamisée; cette dernière opération est, en général, faite par des enfants. On a offert au Schah une belle turquoise, estimée 50.000 francs, qui avait été trouvée dans les Khagi.

Environ 200 habitants du village travaillent tant dans les mines que dans les Khagi. Sur ces 200, 130 sont occupés aux mines; le travail y est pénible, mais sûr, et on n'en revient jamais les mains vides. Dans les Khagi, le travail est relativement facile,

mais y trouver une turquoise est affaire de chance : aussi les bons ouvriers ne vont-ils jamais aux Khagi; ils y envoient leurs enfants. Les vieux, les faibles, les paresseux, ou ceux qui, possédant une petite propriété, n'ont pas besoin d'un gain journalier, travaillent dans les Khagi. Ajoutons que, pendant les mois d'été, beaucoup d'étrangers y viennent tenter la fortune.

Classification des turquoises. — A la mine même, les turquoises sont divisées en trois classes :

1° les *Engouchtèri ;*
2° les *Barkhanèh;*
3° les *Arabi.*

1° Toutes les turquoises d'une couleur stable et belle, d'une forme favorable, rentrent dans la classe des *Engouchtèri* (pierres pour bagues); on les achète à la pièce.

Pour estimer leur valeur, il y a à considérer la couleur et le « *zât* ». La couleur la plus estimée est le bleu de ciel foncé; une petite tache d'une couleur plus claire, que seuls les connaisseurs peuvent distinguer, ou seulement une tache verte presque invisible diminuent considérablement leur valeur marchande. Le « *zât* » est une propriété indéfinissable, quelque chose comme « l'eau » d'un diamant ou « l'orient » d'une perle; une turquoise bien colorée, mais sans *zât*, n'a qu'une valeur insignifiante. C'est ainsi qu'une pierre de 2/3 de pouce de longueur, 2/5 de largeur, 1/2 d'épaisseur, taillée en la forme *Peikhani* (conique), est évaluée à Mesched 7.500 francs; une autre, de la même forme et de la même dimension, pourra n'être estimée que 2.000 francs, quelquefois 200 francs.

Les meilleures *Engouchtèri* sortent des Khagi.

2° Les *Barkhanèh* sont généralement divisées en quatre qualités. La première coûte à la mine 1.500 à 1.600 tomans le « *mèn de Tèbriz* » (*), soit environ 5.000 francs le kilogramme. Le mèn de la quatrième qualité coûte 70 à 80 tomans. La première qualité et une partie de la deuxième sont seules envoyées directement en Europe; les autres sont vendues à des orfèvres du pays, particulièrement à Mesched, où l'on s'en sert pour incruster des amulettes, des dagues, des manches et des fourreaux de sabre. On peut, à Mesched, acheter de petites turquoises taillées à raison de 3 ou 4 francs le mille.

(*) Le *mèn* vaut à peu près 3 kilogrammes.

3° Toutes les pierres qui ne peuvent entrer dans ces deux premières classes sont considérées comme « *Arabi* ». Leur nom est d'origine récente : quelques mineurs allant en pèlerinage à la Mecque emportèrent une grande quantité de mauvaises turquoises, qu'ils vendirent fort bien aux Arabes; de là le nom d'*Arabi* donné à toutes les pierres blanches ou vertes. Les grands morceaux plats dont on se sert pour amulettes, broches, boucles de ceinture, et qu'on nomme *Toutal*, sont à présent classés parmi les pierres Arabi, bien que quelques-unes soient fort estimées.

Vente des turquoises. — Les *Rich-i-Sèfid* (barbes blanches), ou représentants du village, au nombre de 25 à 30, achètent généralement les turquoises aux travailleurs eux-mêmes, puis les revendent, soit aux marchands de Mesched, soit aux *Dellals* (agents de commission qui visitent les mines).

Le profit sur toutes les turquoises n'est jamais inférieur à 10 p. 100, il est souvent de 20 p. 100. Par exemple, un Rich-i-Séfid achète une turquoise 10 tomans, la revend 12 au dellal, qui lui-même à Mesched la vend 14 ou 15 tomans aux négociants de cette ville; ceux-ci, à leur tour, font un triage des pierres, en vendent une partie dans le pays, et envoient le reste en Europe, particulièrement à Moscou, où elles sont vendues par des dellals spéciaux aux commerçants européens. On peut calculer qu'une turquoise valant 10 tomans à la mine se vendra 25 en Europe. Il y a lieu de s'étonner que les négociants européens n'aient pas eu l'idée d'envoyer aux mines des agents spéciaux.

Les mineurs taillent rarement eux-mêmes leurs turquoises, de sorte qu'ils ignorent la valeur réelle de ce qu'ils trouvent. Les Rich-i-Séfid taillent souvent à demi les turquoises, et peuvent alors les trier : les Engouchtèri sont mises de côté et vendues à la pièce; elles procurent souvent des bénéfices énormes. C'est ainsi que la turquoise de Mesched du prix de 7.500 francs, dont nous avons parlé précédemment, avait été achetée 75 francs à l'ouvrier.

Le général anglais Goldsmid (*) raconte qu'il n'a pas trouvé, à Nichapour, de turquoise valant la peine d'être achetée. La raison en est, comme le fait remarquer le général Schindler, que ce n'est pas à Nichapour que la plupart des turquoises passent dans le commerce; les belles pierres sont immédiatement expédiées à

(*) *Journal of the geographical Society*. Londres, 1874, p. 202.

Mesched. Ainsi s'explique que, dans certains ouvrages de minéralogie, Mesched soit indiqué comme étant le lieu du principal gisement de la turquoise orientale, alors que, en réalité, ce lieu se trouve à 15 milles géographiques plus loin à l'ouest.

Le général Schindler, d'après le récit d'un marchand de turquoises de Mesched, rapporte que le trafic annuel serait de 500.000 francs. Mais, ajoute le Dr. Tietze, quand on a séjourné quelque temps en Perse, on apprend à se méfier des dires des Persans. Postérieurement, d'ailleurs, dans une lettre venue de Nichapour et datée du 12 avril 1883, Schindler, sur la foi d'informations plus exactes, déclare que, depuis quatre ans, Nichapour n'a fourni au commerce qu'une quantité insignifiante de turquoises. Il est difficile de savoir quelle est la vérité entre ces deux extrêmes.

Taille des turquoises. — La taille se fait aujourd'hui à l'aide de roues recouvertes d'une composition d'émeri et de gomme; l'émeri vient de Bada-Kchau, et la gomme des Indes. Le tailleur tourne sa roue avec la main droite, au moyen d'un archet dont la corde est enroulée autour de l'axe de la roue; le pouce et l'index, qui tiennent la pierre, sont protégés par un morceau d'étoffe, de cuir ou de bois.

Il n'y a qu'une trentaine d'années qu'on opère de cette façon; autrefois, on taillait sur des plaques de grès. La turquoise était alors fixée dans l'entaille d'une baguette de bois, et rapidement frottée sur la plaque; on se sert encore de ce procédé pour les petites pierres.

La paie d'un tailleur est, tant à la mine qu'à Mesched, de 1 à 2 *krans* (*) par jour; encore doit-il fournir la roue et tout ce qui est nécessaire pour son fonctionnement.

Une fois la turquoise taillée, on la polit en la frottant d'abord sur une plaque de grès très fin (*maskal*), puis sur un morceau de cuir mou, recouvert de poudre de turquoise provenant de tailles antérieures. Un homme peut tailler une poignée de turquoises par jour; un polisseur suffit pour trois tailleurs.

La taille se fait sous différentes formes, suivant la forme originelle et les qualités de la pierre : les deux principales formes sont le *Peïkhani* (conique) et le *Moussafah* (plat). Les pierres qui n'ont pas assez d'épaisseur pour être taillées en Peïkhani, et qui en ont trop pour l'être en Moussafah, le sont en cabochon. Il n'y

(*) Le *kran* vaut environ 2 francs.

a que les pierres vraiment belles et d'une couleur pure qui soient taillées en Peïkhani; car, si l'on donne cette forme à une mauvaise pierre, elle devient rapidement blanche. Les Arabi sont taillés en Moussafah, mais légèrement convexes.

Les grandes pierres ne sont presque jamais exemptes de taches, mais les joailliers les cachent fort habilement sous des dessins d'or : on grave des caractères sur la pierre, en ayant soin de les placer juste sur les taches. Le général Schindler a vu une pierre d'une fort belle couleur, mais pleine de taches, vendue 25 krans à la mine; elle passa entre les mains d'un bijoutier, qui y grava un verset du Koran et la vendit 60 tomans : toutes les taches avaient disparu.

Revenus fiscaux. — Jusqu'au 21 mars 1882, le gouvernement recevait, pour l'ensemble des mines du district de Máden, une somme annuelle de 8.000 tomans. Les habitants payaient eux-mêmes cette somme, et exploitaient à leurs risques et périls; ou bien quelqu'un prenait à ferme l'ensemble des mines, exploitait les unes à son bénéfice exclusif, en exploitait d'autres en association avec quelques-uns des habitants, et sous-louait le reste aux villageois. Ceux-ci payaient le prix convenu en turquoises, à raison de 60 tomans par « tête ». Certains rayahs, suivant leurs moyens et le nombre de leurs enfants, payaient une tête entière, d'autres les 7/8, les 3/4 et même jusqu'à 1/4 de tête. Les Khet-Khodas, qui étaient au nombre de cinq, ne payaient rien et fixaient le montant de ce que chaque rayah avait à payer. Quelques Céïds, deux ou trois Mollahs, les parents ou les amis des Khet-Khodas, enfin les barbiers étaient exemptés. Les barbiers de ce district possèdent des firmans émanés des monarques Séfévis, et qui les exemptaient de taxes à perpétuité; quelques-uns de ces firmans sont signés : Schah Thamasp, 1038 de l'Hégire, Schah Abbas 1062, Schah Sultan Hussein 1091.

Pendant le règne de Kérim-Khan, la mine de sel était donnée aux Céïds, aux lieu et place d'une pension de 250 tomans; mais, plus tard, ils vendirent leurs droits à quelques villageois pour 2.000 tomans.

Le 21 mars 1882, Sa Majesté le Schah accorda, pour une période de 15 ans, la concession de toutes les mines du district à Mouqber-el-Doûleh, celui-ci devant payer 9.000 tomans pour l'année 1882, puis 18.000 tomans pour chacune des quatorze années suivantes. Mougber-ed-Doûleh s'associa avec Emin-ed-Doûleh,

Nassir-ed-Doûleh, et deux marchands de Téhéran, Hadji-Ali-Naghi et Abd-oul-Bâghi. Cette société ne se mit à exploiter qu'une partie des mines, en sous-louant le reste, et voici son bilan pour l'année 1883 :

Revenus de la Société.

Taxes perçues sur les mines de turquoises	8.000	tomans.
Taxes perçues sur la mine de sel	1.000	
(Ces deux sommes sont en général payées en turquoises.)		
Valeur des turquoises extraites, par la Société, des deux ou trois mines qu'elle a gardées	6.000	
Bénéfice sur la vente des turquoises données en paiement par les rayahs	5.000	
Total	20.000	tomans.

(Ces deux derniers articles, 6.000 et 5.000 tomans, sont maxima.)

Dépenses.

Rente au Gouvernement	18.000	tomans.
Dépenses d'administration	1.500	
Dépenses d'exploitation	500	
Total	20.000	tomans.

On voit que la situation de la société ne s'annonçait pas sous de brillants auspices. Il faut croire qu'elle n'inspira qu'une médiocre confiance au Gouvernement, car, dans ces dernières années, d'après le Dr. Tietze, il eut l'idée de transformer encore l'exploitation des mines du district, en la faisant passer sous sa propre direction, ou plutôt sous sa surveillance immédiate; de cette façon, l'exploitation des turquoises devait devenir un monopole de l'État, et c'est au général Schindler qu'était confié le soin de la diriger et de la contrôler.

Naturellement, celui-ci eut des difficultés très grandes à surmonter. Comme on le comprend bien, ceux qui, auparavant, avaient acquis des droits sur ces mines n'étaient guère résignés à se laisser déposséder ainsi, de sorte que, parfois, le général fut obligé de recourir à l'intervention de la force armée. Cependant, paraît-il, la situation finit par devenir moins tendue, et l'exploitation des turquoises fut poussée énergiquement, avec un certain profit pour les finances de l'État. En une année, il y eut pour 20.000 tomans de turquoises, qu'on envoya à Téhéran.

Mais il semble que, depuis, d'autres circonstances aient déterminé le Gouvernement à renoncer à l'exploitation directe des mines et à les affermer de nouveau; on a confié au général Schindler un travail plus important, à savoir la construction

d'une route carrossable de Téhéran à Mohammerad sur le golfe Persique. Telles sont les dernières nouvelles au sujet des mines de Nichapour.

Au surplus, ajoute le Dr. Tietze en manière de conclusion, la versatilité est une des plus remarquables règles de conduite du Gouvernement persan, et il arrive rarement qu'une entreprise commencée soit menée à bonne fin avec le sérieux et la persévérance qu'elle comporte.

(Extrait par M. Toqué, *ingénieur des mines*, *d'un travail de* M. Nicolas, *adressé à M. le Ministre des affaires étrangères par* M. le Chargé d'affaires de France à Téhéran, *et des publications de* M. Tietze).

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME TREIZIÈME.

MINÉRALOGIE. — GÉOLOGIE.

Pages

Note sur la cause de la catastrophe de Zug ; par M. *Résal*. 133

Mémoire sur les sources minérales de Bourbon-l'Archambault; par M. *de Launay* 429

MÉTALLURGIE. — MINÉRALURGIE.

Note sur l'avantage de la carbonisation sur place dans les aciéries; par M. *Jean Rey*. 121

Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques; par M. *H. Le Chatelier*. 157

Bulletin des travaux de chimie exécutés en 1886 par les ingénieurs des mines dans les laboratoires départementaux. 530

MÉCANIQUE. — EXPLOITATION.

Les régulateurs dans les distributions d'électricité; par M. *Georges Marié* 5

Statistique de l'industrie minérale de la France. — Tableaux comparatifs de la production des combustibles minéraux, des fontes, fers et aciers, en 1886 et en 1887. . 105

De l'influence des mouvements du sol et des variations de la pression atmosphérique sur les dégagements de grisou; par M. *G. Chesneau*. 389

Note sur une explosion de grisou survenue dans les houillères de Portes et Sénéchas (Gard); par M. *de Castelnau*. 526

OBJETS DIVERS.

Pages

Rapport sur l'explosion de la chaudière du ponton-grue *Kébir* dans le port de Philippeville (Algérie); par M. *Michel Lévy* 114

Note sur l'explosion d'une locomotive sur la ligne d'Alger à Oran 137

Discours prononcés aux funérailles de M. Du Souich, inspecteur général des mines en retraite, le 16 avril 1888 :

1° Discours de M. *Linder* 383

2° Discours de M. *Troost* 387

Notice nécrologique sur L. E. Gruner, inspecteur général des mines; par M. *Lodin* 489

BULLETIN.

Statistique de l'industrie minérale de la Belgique pour l'année 1886. . . 547

Richesses minérales de la République du Transvaal 552

Mines d'or, de cuivre et de plomb argentifère de la région du Diahot (Nouvelle-Calédonie) 558

Mines de turquoises de Nichapour, province de Khoraçan (Perse) 563

EXPLICATION DES PLANCHES

DU TOME TREIZIÈME.

Pl. I, II, III. — Régulateurs employés dans les distributions d'électricité.

Pl. IV, *fig.* 1 à 14. — Explosion de la chaudière du ponton-grue *Kébir* da le port de Philippeville.

Pl. IV, *fig.* 15. — Calcul relatif à l'avantage de la carbonisation sur pla dans les aciéries.

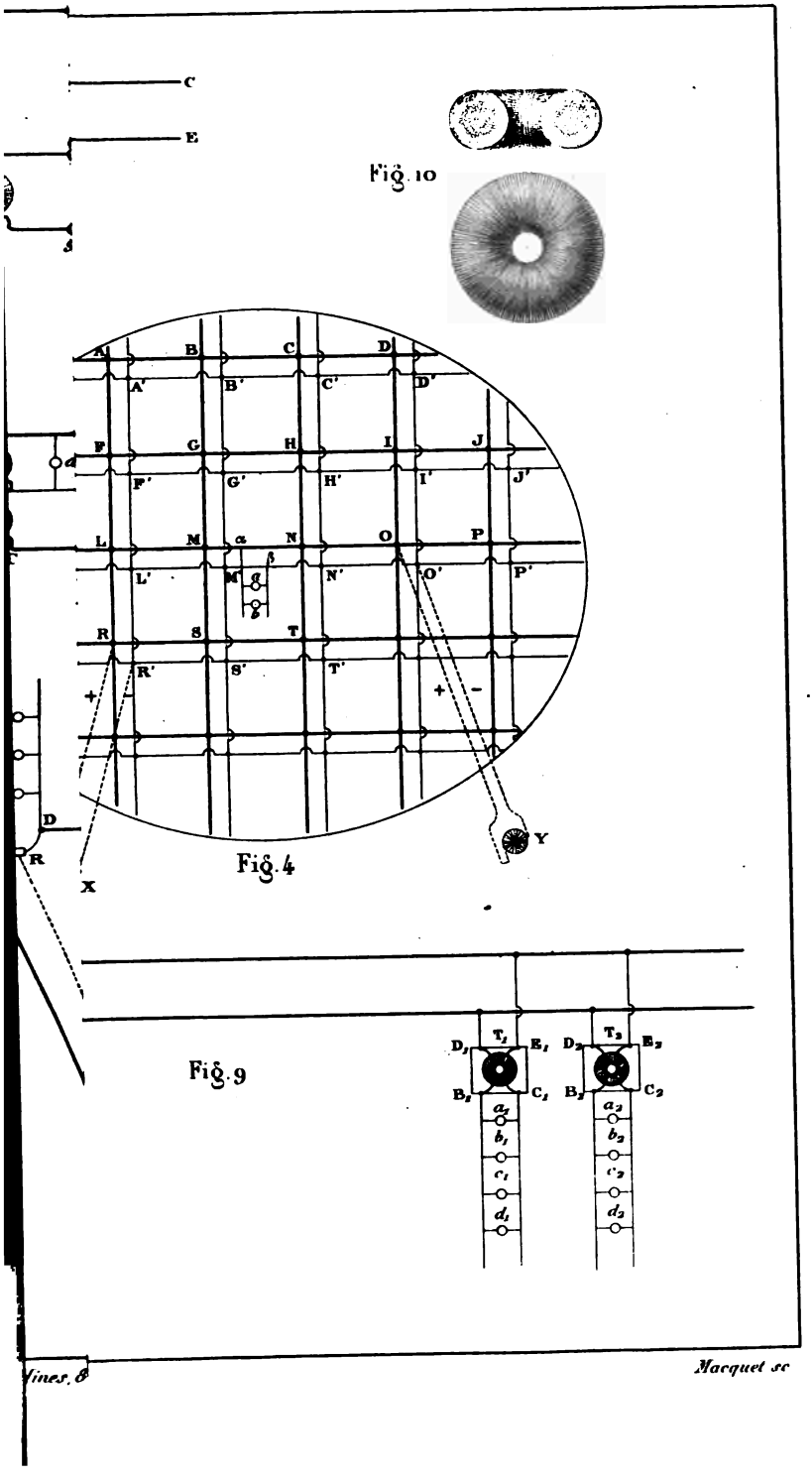
Pl. IV, *fig.* 17 à 19. — Catastrophe de Zug.

Pl. V. — Explosion d'une locomotive sur la ligne d'Alger à Oran.

Pl. VI et VII. — Influence des mouvements du sol et des variations barom triques sur les dégagements de grisou.

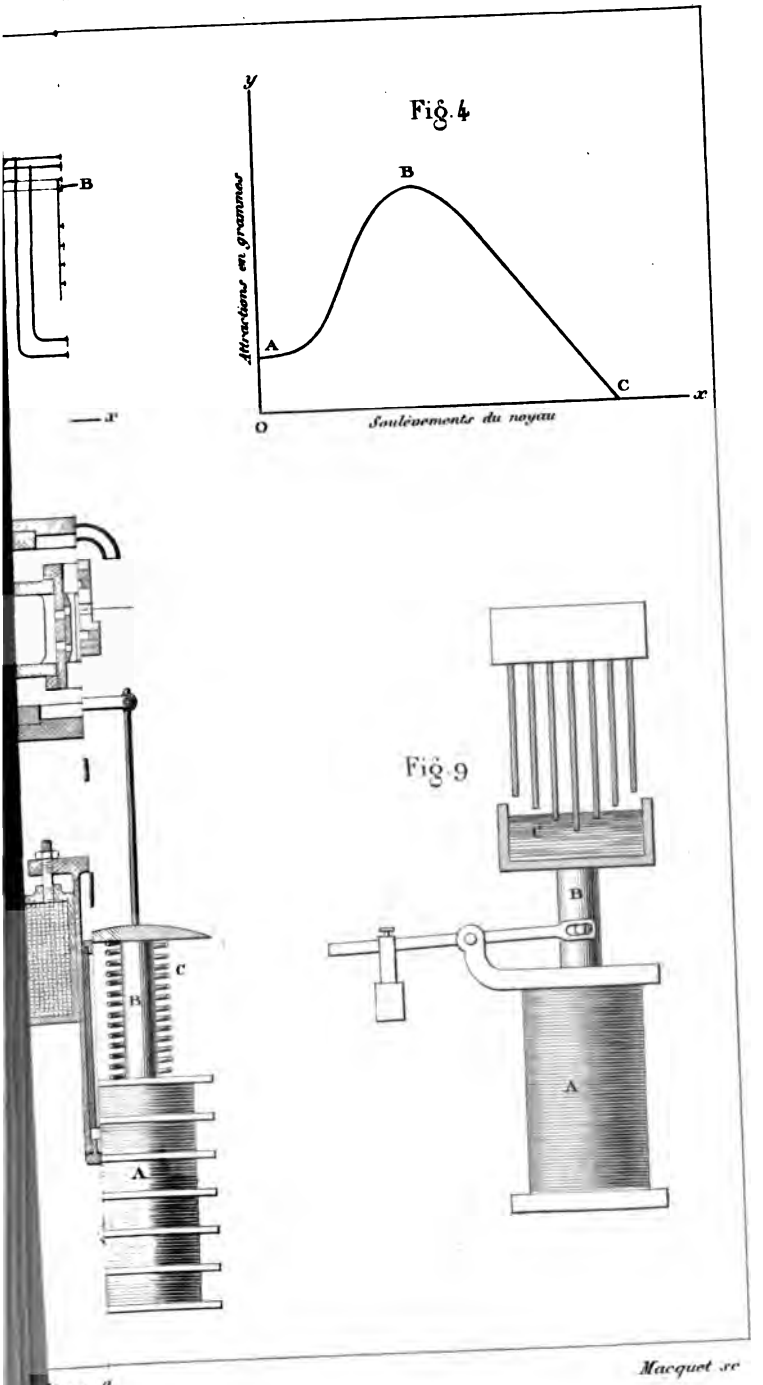
Pl. VIII et IX. — Sources minérales de Bourbon-l'Archambault.

PARIS. — IMP. C. MARPON ET E. FLAMMARION, RUE RACINE, 26.



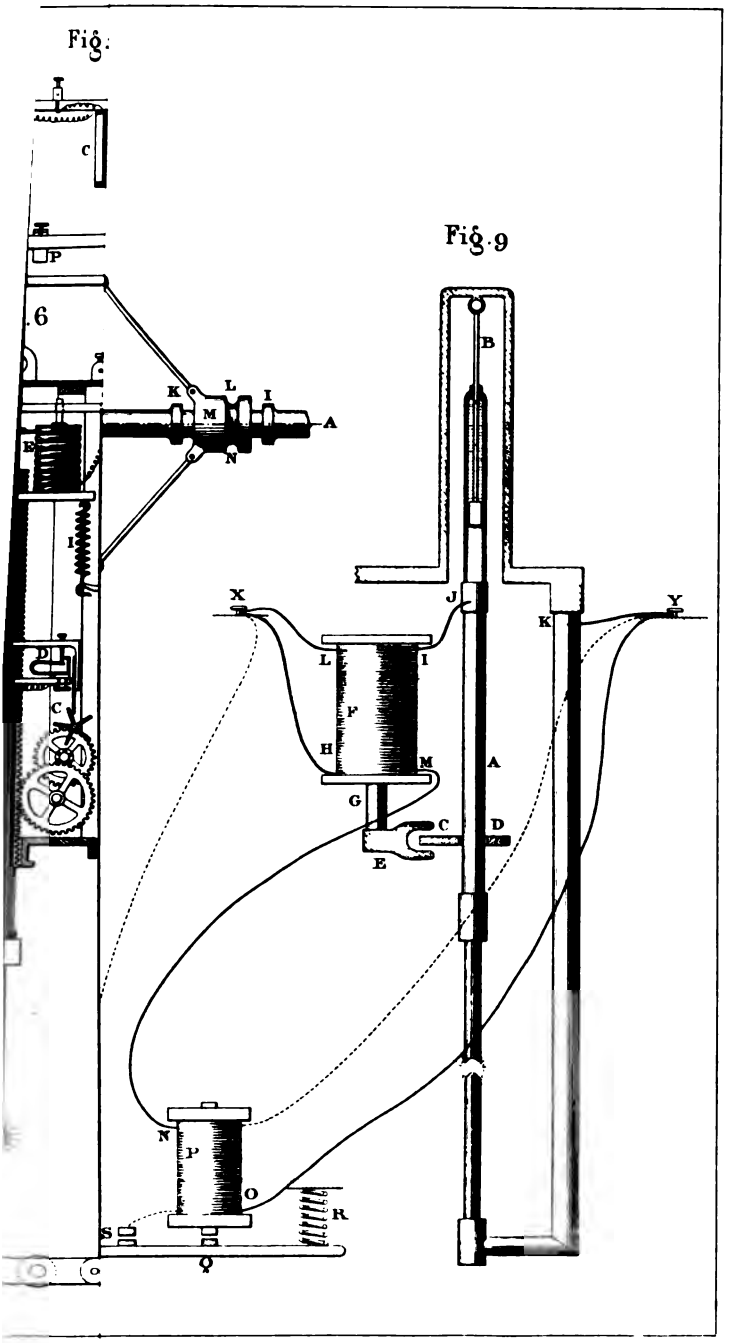
Vines. 8

Macquet sc



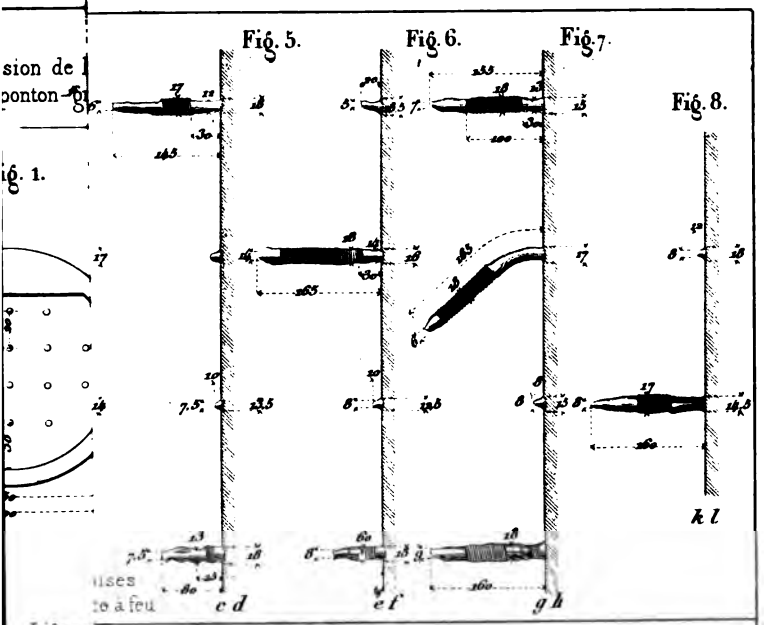
Macquet sc

Gravures 3



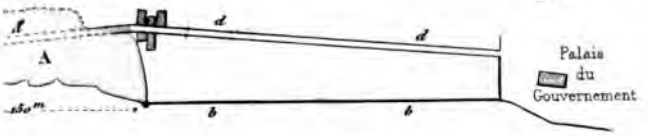
Série Tom4

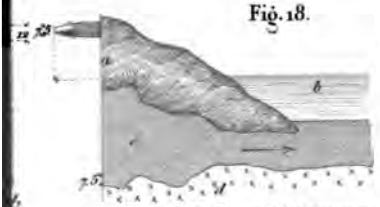
Macquet sc

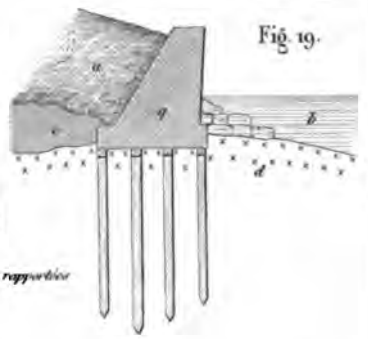


Catastrophe de Zug

A. Effondrement
a. Mur du jardin Spillmann
b. Quai
c. Débarcadère du bateau
d. Route basse de la ville
e. Hôtel de Zürich







a. Terre végétale et terres rapportées
b. Lac
c. Couche aquifère
d. Terrain glaciaire
h. Rupture
q. Quai

Macquet sc.

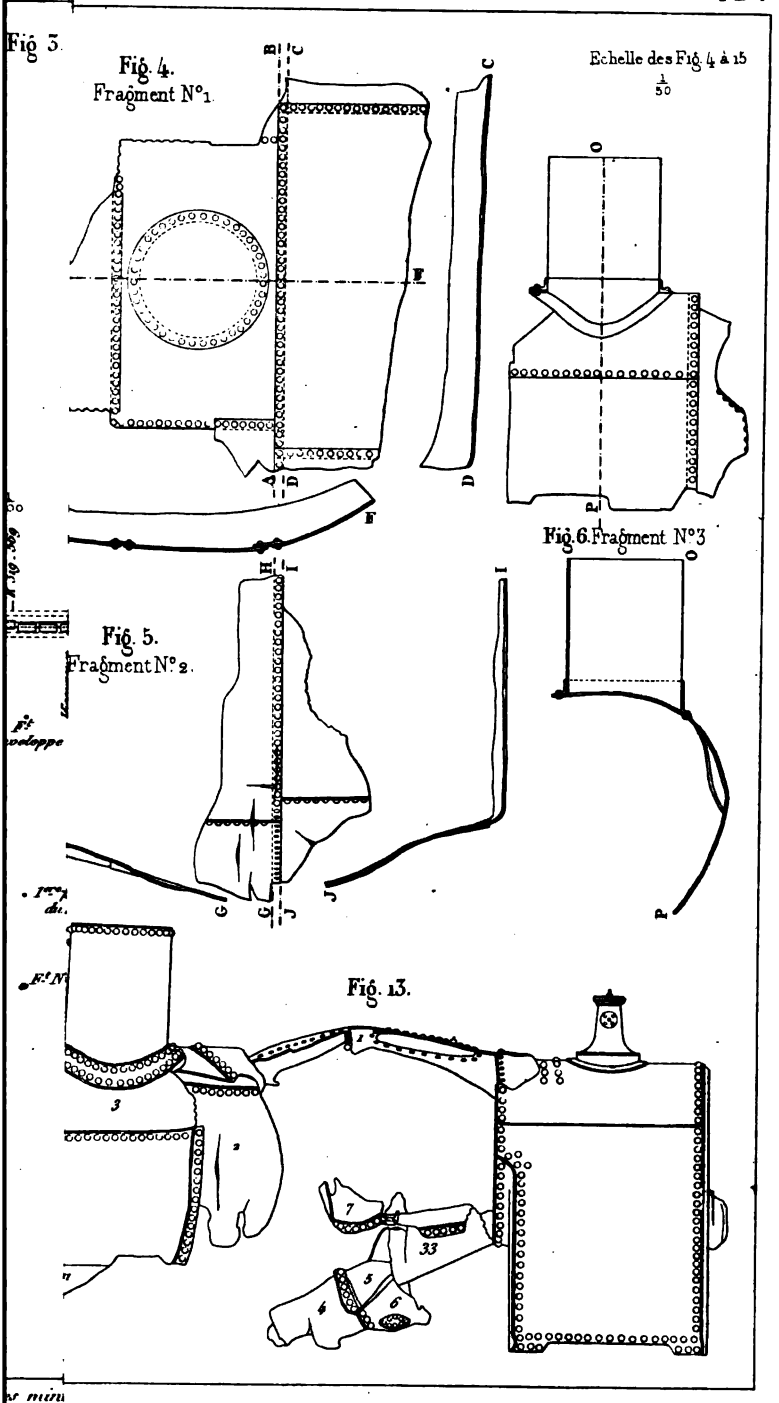


Fig. 3.
Fig. 4.
Fragment N°1.
Echelle des Fig. 4 à 15
1/50
Fig. 5.
Fragment N°2.
Fig. 6. Fragment N°3
Fig. 13.

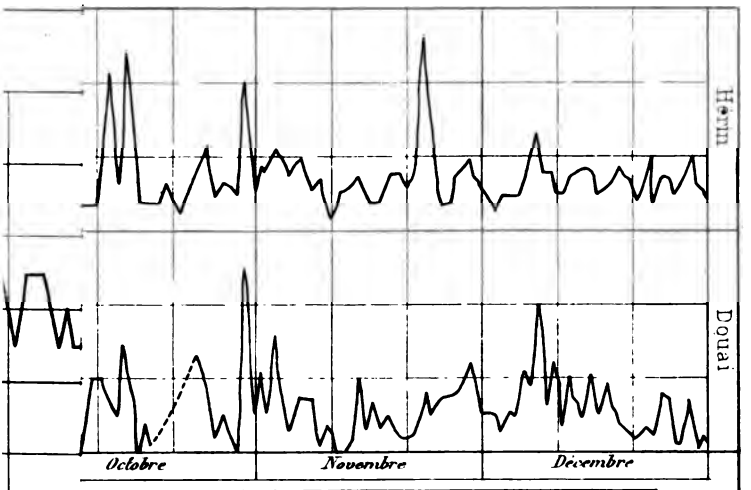


Fig: 3.

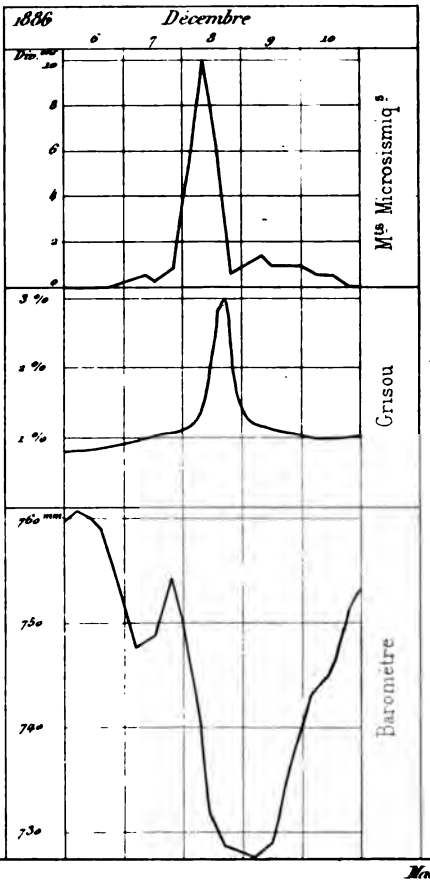
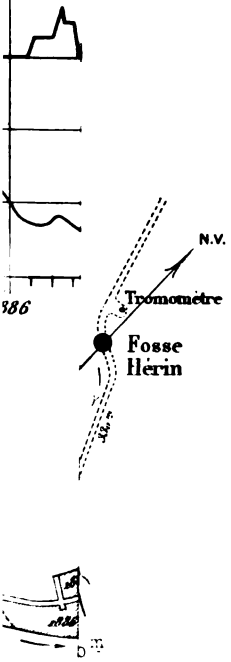
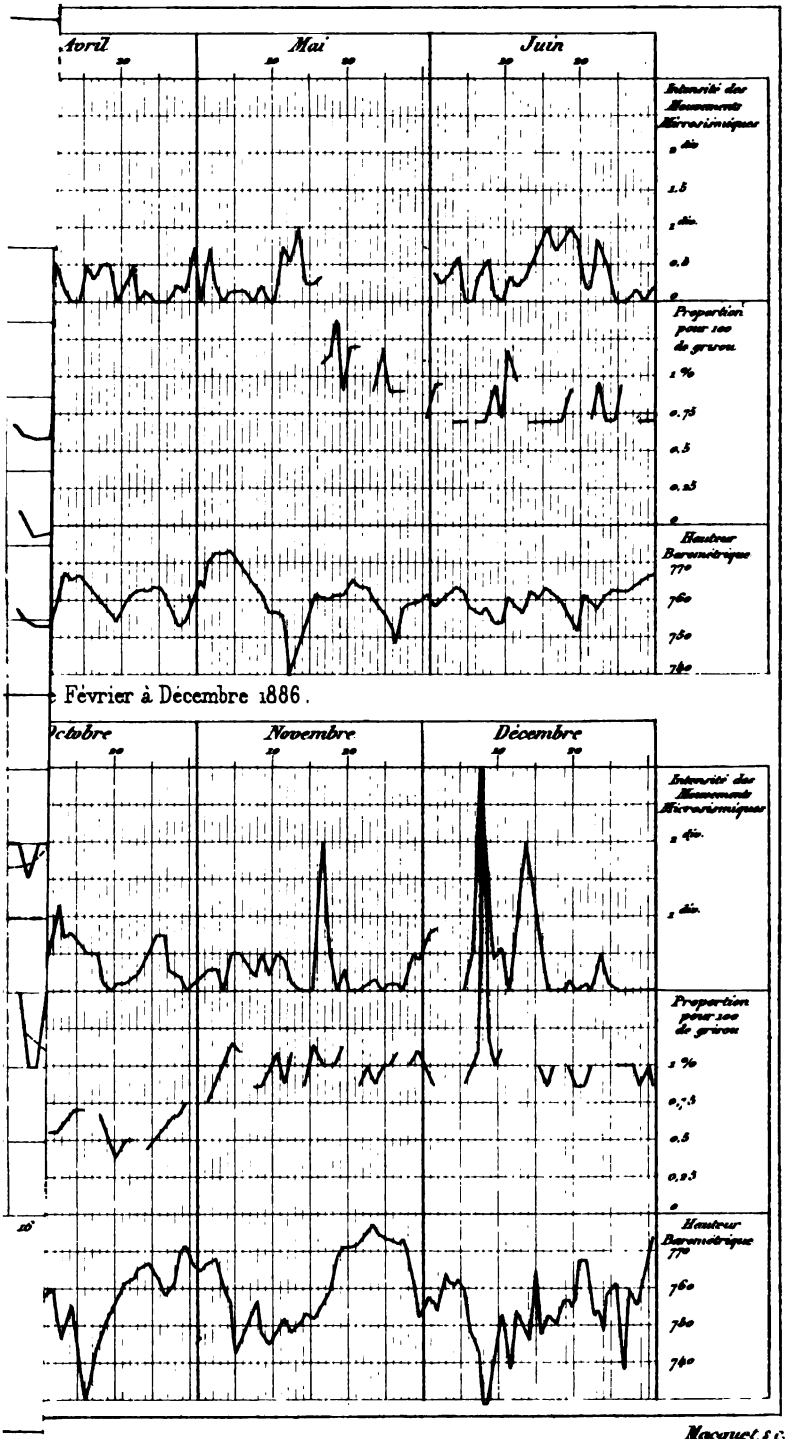


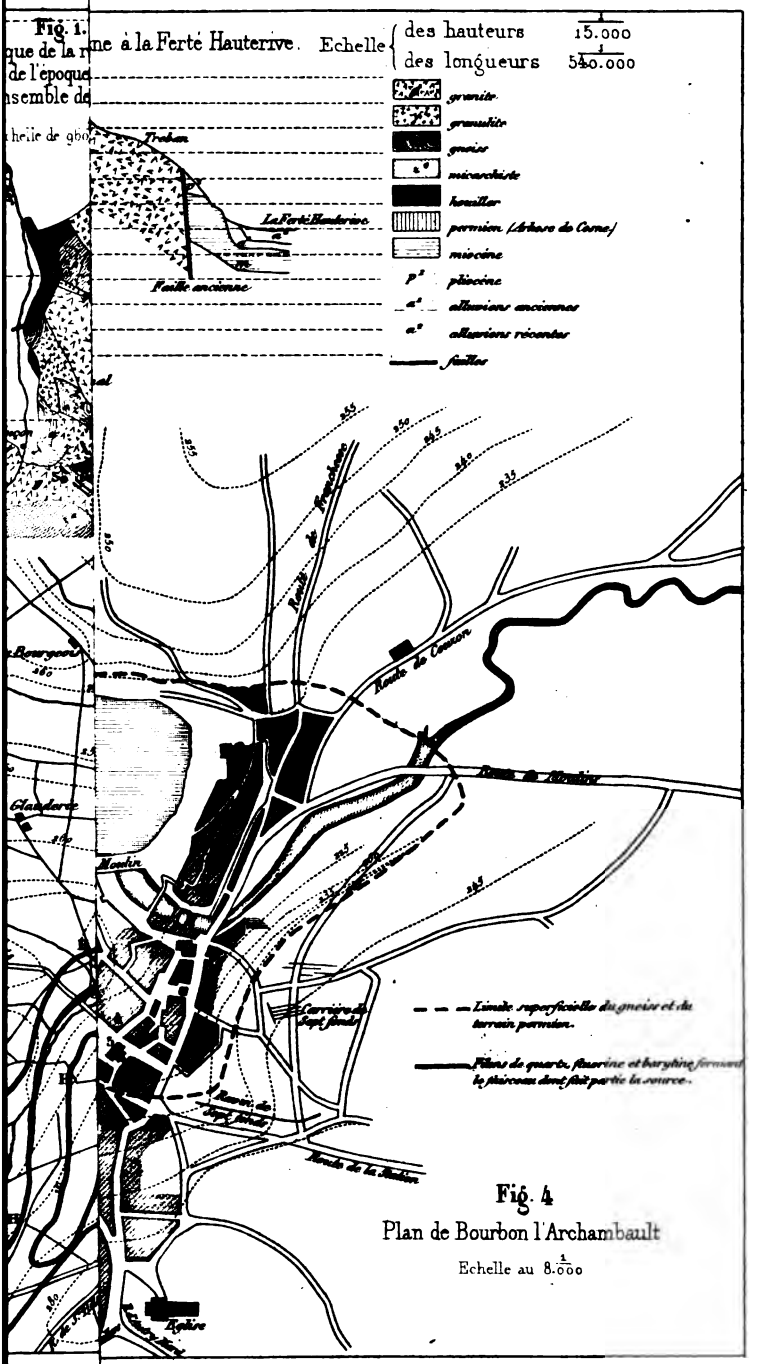
Fig: 4.



Macquet. s c.

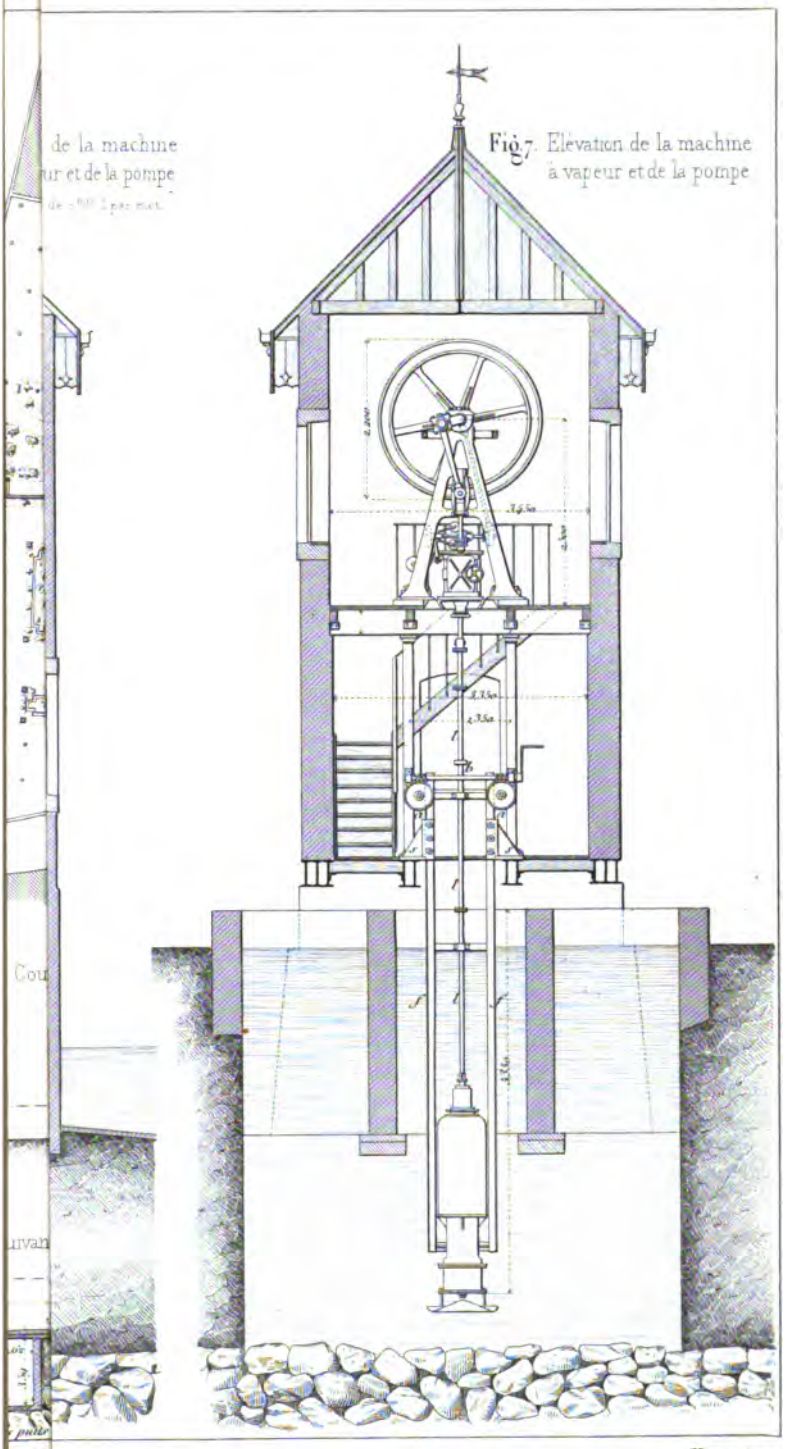

Avril
Mai
Juin
Intensité des Mouvements Microsismiques
Proportion pour 100 de grève
Hauteur Barométrique
Février à Décembre 1886.
Octobre
Novembre
Décembre
Intensité des Mouvements Microsismiques
Proportion pour 100 de grève
Hauteur Barométrique

Macquet. s.c.



Mines, 8e S

Macquet sc


de la machine
ur et de la pompe
Fig. 7. Elévation de la machine
à vapeur et de la pompe
Cou
uivan

Macquet sc.